

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR ANDRE COMBES

INGENIEUR E.N.S.I.C.
LICENCIE ES SCIENCES PHYSIQUES

LA PYROLYSE DE L'ISOPENTANE

LE PHOTOCHROMISME, SES PRINCIPAUX MECANISMES

SOUTENUES LE 28 OCTOBRE 1965, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. BARRIOL Président

M.M. J. AUBRY
M. NICLAUSE Examineurs
E. DEGEORGES

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR ANDRE COMBES

INGENIEUR E.N.S.I.C.
LICENCIE ES SCIENCES PHYSIQUES

LA PYROLYSE DE L'ISOPENTANE

LE PHOTOCHROMISME , SES PRINCIPAUX MECANISMES

SOUTENUES LE 28 OCTOBRE 1965, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. BARRIOL

Président

M.M. J. AUBRY

M. NICLAUSE

E. DEGEORGES

Examineurs



UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULT.

Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - de MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER - WAHL - ECHEVIN.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.

MM.		<u>PROFESSEURS</u>	
URION	Chimie biologique	GAYET	Physiologie animale
DELSARTE	Analyse supérieure	MALAPRADE	Chimie
ROUBAULT	Géologie	HADNI	Physique
VEILLET	Biologie animale	BONVALET	Mécanique appliquée
BARRIOL	Chimie théorique	KERN	Minéralogie
BIZETTE	Physique	BASTICK	Chimie
GUILLEN	Electronique	DUCHAUFOR	Pédologie
GIBERT	Chimie physique	NEEL	Chimie organique ind.
LEGRAS	Mécanique rationnelle	GARNIER	Agronomie
BOLFA	Minéralogie	WEPPE	Minéralogie appliquée
NICLAUSE	Chimie générale	BERNARD	Géologie appliquée
FAIVRE	Physique appliquée	CHAMPIER	Physique
AUBRY	Chimie minérale	REGNIER	Physico-chimie
DUVAL	Chimie	GAY	Chimie biologique
COPPENS	Radiogéologie	WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	CONDE	Zoologie
SUHNER	Physique expérimentale	STEPHAN	Zoologie
HILLY	Géologie	EYMARD	Calcul dif. et int.
LE GOFF	Génie chimique	LEVISALLES	Chimie organique
CHAPON	Chimie biologique	CAPELLE	Mécanique rationnelle
HEROLD	Chimie miné. indust.	MANGENOT	Botanique
SCHWARTZ	Exploitation minière	Mme HERVE	M.M.P.
MM.	<u>MAITRES DE CONFERENCES ET PROFESSEURS SANS CHAIRE</u>		
GOSSE	Mécanique physique	DEVIOT	Physique du solide
ROCCI	Géologie	BLAZY	Minéralogie app.(ENSG)
VUILLAUME	Psychophysiologie	BALESSENT	Thermo. chim. appliquée
Mme BASTICK	Chimie M.P.C. (Epinal)	JANOT	Physique M.P.C. (Epinal)
GUDEFIN	Physique	JACQUIN	Pédologie et chim. agric.
HORN	Physique propédeutique	CACHAN	Entomologie appl.(ENSA)
FRENTZ	Biologie animale	N.	Probab. et statistiques
AUROUZE	Géologie	N.	Mécanique (I.S.I.N.)
MARI	Chimie (I.S.I.N.)	N.	Physique M.G.P.
LAFON	Physique (I.S.I.N.)	N.	Mathématiques
FELDEN	Phys. théor. et nucl.	N.	Mécanique expérimentale
FLECHON	Physique M.P.C.	N.	Génie chimique
VIGNES	Métallurgie	N.	Math. propédeutique
Mlle HUET	Math. S.P.C.N.	N.	Math. S.P.C.N.

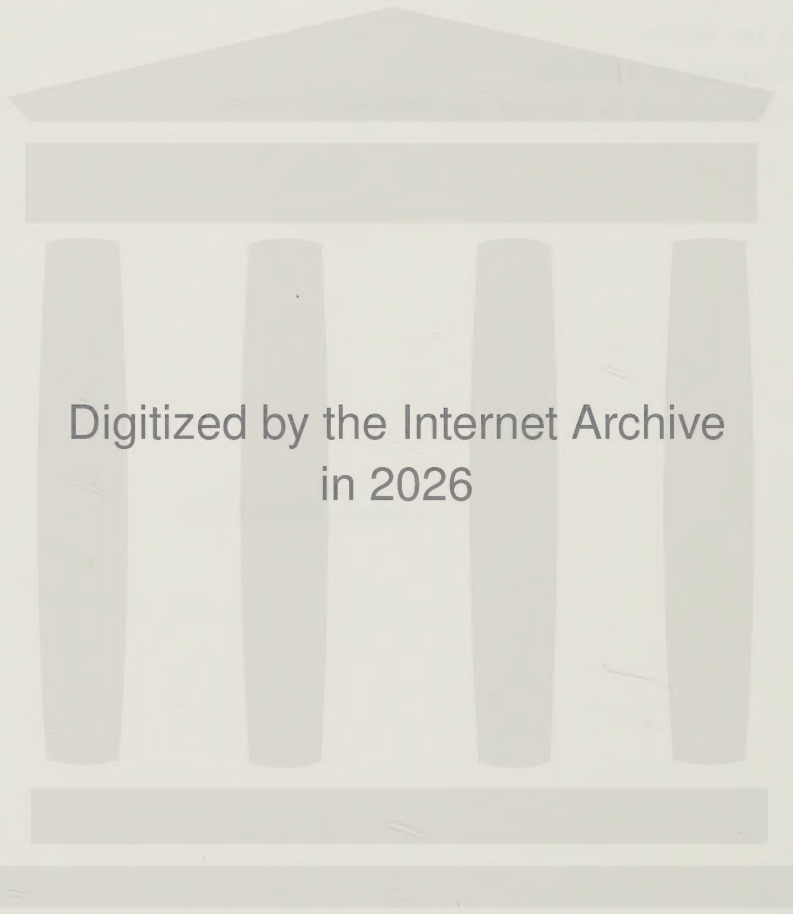
SECRETAIRE PRINCIPAL : C. CARON

A mon Maître

Monsieur M. NICLAUSE

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

Hommage respectueux



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0023

A MES PARENTS

A MA FEMME

AVANT - PROPOS

Ce travail nous a été proposé par Monsieur le Professeur M. NICLAUSE et a été réalisé sous sa direction au Laboratoire de "Chimie Générale et Cinétique Chimique" de la Faculté des Sciences de Nancy.

Nous tenons à exprimer ici à notre maître notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à nos recherches ainsi que nos sincères remerciements pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir dans son Laboratoire et pour les importants moyens mis à notre disposition.

Nous remercions Monsieur le Professeur J. BARRIOL d'avoir accepté de présider notre Jury ainsi que Monsieur le Professeur J. AUBRY, Doyen de la Faculté des Sciences, qui a bien voulu en faire partie.

Nous exprimons aussi nos remerciements sincères à Monsieur E. DEGEORGES, Directeur du Laboratoire Central de Recherches de la Société PROGIL, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail et pour sa présence dans le Jury malgré ses nombreuses charges.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, pour les facilités accordées par les divers services administratifs et techniques de l'Ecole, tout au long de ce travail.

Nous remercions particulièrement Monsieur le Directeur du Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il a bien voulu nous accorder. Nous témoignons également notre reconnaissance à la Société PROGIL qui nous a particulièrement aidé et qui nous a permis de nous familiariser avec certaines techniques physico-chimiques, dans le cadre de son Laboratoire Central de Recherches.

Nous exprimons notre gratitude à nos camarades du Laboratoire pour les échanges fructueux qui ont pu s'établir ; en particulier à Monsieur R. MARTIN, Docteur ès Sciences physiques, qui a guidé nos premiers pas dans la Recherche, puis a été le patient partenaire de longues discussions et à Monsieur M. DZIERZYNSKI, Chimiste-adjoint qualifié, dont l'habileté et l'esprit inventif furent d'un grand secours.

Nous avons particulièrement apprécié le concours que nous ont apporté Madame N. GROOS, Aide technique principale, et Mademoiselle A. MACHIN, Aide de laboratoire, tout au long de ce travail, ainsi que l'aimable coopération de Mademoiselle A. TROMPETTE, Secrétaire principale.

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>Introduction</u>	2
 <u>1ère partie</u> - La pyrolyse de l'isopentane pur	 5
A - Résultats expérimentaux	7
I - Produits de pyrolyse de l'isopentane	7
II - Recherche d'effets de parois	15
III - Vitesse initiale de pyrolyse de l'isopentane	18
B - Interprétation et discussion	21
 <u>2ème partie</u> - La pyrolyse de l'isopentane en présence de faibles quantités d'oxygène	 30
A - Résultats expérimentaux	32
I - Etude cinétique manométrique	32
II - Etude analytique par chromatographie en phase gazeuse	39
III - Etude cinétique par chromatographie en phase gazeuse	47
B - Interprétation et discussion	54
I - Schéma général	54
II - Essai d'explicitation des processus apparaissant en présence d'oxygène	59
 <u>Résumé et conclusions</u>	 64
 <u>Annexes</u>	 69
 <u>Références bibliographiques</u>	 82

INTRODUCTION

La décomposition thermique des hydrocarbures saturés a été étudiée particulièrement depuis 1930 environ. En effet, à la suite de la découverte du radical méthyle par PANETH et HOFEDITZ ($\frac{1}{n}$) en 1929 de nombreux travaux, basés sur cette notion de radicaux libres, et celle de réaction en chaîne, ont été consacrés à l'étude de la cinétique et du mécanisme de la pyrolyse de substances organiques, et en particulier des hydrocarbures.

Les premiers résultats, en accord avec les théories de RICE et HERZFELD ($\frac{2}{n}$) ($\frac{3}{n}$) ont été apportés par FREY et HEPP ($\frac{4}{n}$).

Néanmoins certains points du mécanisme de pyrolyse des hydrocarbures restent controversés : HINSHELWOOD et al. ($\frac{5}{n}$) pensent que ces pyrolyses font appel à un double mécanisme : d'une part en chaîne par l'intermédiaire de radicaux libres, d'autre part moléculaire. Certains auteurs enfin, considèrent qu'une partie au moins des processus élémentaires de la pyrolyse des hydrocarbures peuvent être hétérogènes (SEMENOFF $\frac{6}{n}$).

Par ailleurs, il a été montré que des traces d'oxygène accélèrent notablement la pyrolyse de nombreux hydrocarbures saturés ($\frac{7}{n}$), du moins, dans des réacteurs de "Pyrex" vides (c'est-à-dire sans garnissage donc de rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ * voisin de 1 cm^{-1}). Mais dans ces travaux préliminaires

* en abrégé : rapport s/v.

on n'a pas recherché si les parois jouaient ou non un rôle dans la réaction ni si la présence de traces d'oxygène modifiait la composition des produits de pyrolyse. L'influence cinétique des pressions initiales d'hydrocarbure ou d'oxygène n'a pas été étudiée non plus.

Aussi a-t-il été entrepris en 1959, au laboratoire de Chimie Générale de Nancy, une nouvelle étude comparée de la décomposition thermique d'hydrocarbures saturés, purs ou additionnés de traces d'oxygène.

Le propane a d'abord été examiné ; les résultats de ce travail ont été publiés entre 1961 et 1965 ($\binom{8}{n}$) ($\binom{9}{n}$). Le présent mémoire a pour but d'exposer les recherches que nous avons effectuées sur l'*isopentane*. Nos premières observations et conclusions ont été résumées en 1964 - 1965 ($\binom{9}{n}$) ($\binom{10}{n}$).

Dans une première partie nous étudierons la décomposition de l'*isopentane* pur en cherchant, en particulier, à mettre en évidence d'éventuels effets de parois.

La seconde partie sera consacrée à l'étude de la pyrolyse de l'*isopentane* en présence de traces d'oxygène.

La réaction de décomposition est suivie par deux méthodes : une méthode manométrique, une méthode analytique. Un montage statique à volume constant permet de suivre en fonction du temps, sur un manomètre différentiel à phtalate de butyle, l'augmentation de pression du système (cf. Annexe I_B). D'autre part la technique de la chromatographie en phase gazeuse nous permet d'identifier et de suivre la formation au cours du temps des produits de la réaction (cf. Annexe I_E).

+ +
+
+
+

Seuls les premiers stades de la décomposition de l'isopentane sont étudiés (avancements généralement inférieurs à 10 %), notre but étant d'atteindre les caractéristiques de la réaction à l'instant initial. En effet, à un instant quelconque ultérieur, l'hydrocarbure réagissant se trouve en présence de ses produits de décomposition déjà formés. On sait que ceux-ci contribuent dès lors à compliquer le mécanisme en intervenant à leur tour dans la réaction ($\overset{11}{n}$) ($\overset{12}{n}$). En particulier les carbures éthyléniques formés, tels que le propène, se manifestent par une auto-inhibition de la réaction. De plus lorsque la concentration des produits croît on ne peut plus négliger certains processus inverses et les réactions secondaires.

Ces faits nous conduisent à considérer la vitesse initiale V_0 de la pyrolyse comme une donnée importante et le mécanisme à l'instant initial comme seul susceptible d'être décrit par des processus simples et en nombre limité.

-:-:-:-

PREMIERE PARTIE

LA PYROLYSE

DE L'ISOPENTANE PUR

-:-:-

Nous avons entrepris, tout d'abord, l'étude de la pyrolyse de l'isopentane à faible avancement (inférieur à 10 %) afin de déterminer les *caractéristiques analytiques et cinétiques* de cette réaction à *l'instant initial*. L'isopentane utilisé a une pureté de 99,99 moles % (l'impureté principale étant le pentane n-). Le maximum de précautions ont été prises pour opérer en *l'absence de traces d'oxygène*, qui comme nous le verrons dans la seconde partie de ce travail peuvent modifier considérablement la vitesse initiale de décomposition (cf. Annexe I_A).

Les résultats de cette étude sont exposés ci-dessous.

Nous précisons tout d'abord par chromatographie en phase gazeuse la réaction de pyrolyse de l'isopentane du point de vue stoechiométrique. Nous cherchons ensuite à voir, à l'aide de la méthode manométrique et de la technique chromatographique si les parois des réacteurs ont une influence sur la vitesse de décomposition thermique de l'isopentane. Puis nous déterminons les caractéristiques cinétiques de cette pyrolyse à l'instant initial.

Ces résultats expérimentaux sont enfin interprétés et discutés.

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - PRODUITS DE PYROLYSE DE L'ISOPENTANE.

Les produits de la pyrolyse à faible avancement de l'isopentane pur ont été identifiés et dosés par la technique de la chromatographie en phase gazeuse (cf. Annexe I_E). Nous avons opéré dans tous les cas avec une pression initiale d'hydrocarbure de 25 mm Hg et à deux températures différentes 480 et 521°C.

Les produits principaux sont les suivants : Hydrogène, Méthane, Ethane, Propane, Ethylène, Propène, Butènes (Butène-1, Isobutène, Butène-2 trans et Butène-2 cis), Isopentènes (Méthyl-3 butène-1 et Méthyl-2 butène-2).

Nous n'avons pas pu mettre en évidence le troisième isopentène possible (Méthyl-2 butène-1). Mais dans nos conditions d'analyse son temps de rétention est un peu supérieur seulement à celui de l'isopentane non pyrolysé qui reste en très grande quantité dans l'échantillon. Par suite de la "traînée" du pic on est dans de très mauvaises conditions pour une analyse de traces. Sans pouvoir conclure de façon certaine à l'absence de cet isopentène parmi les produits de la réaction on peut, par analogie avec d'autres chromatogrammes, estimer qu'il représente moins de 15 % de la quantité totale des isopentènes.

1°) Déterminations à 480°C.

Les deux réacteurs utilisés sont :

- un réacteur de "Pyrex" sans garnissage intérieur et sans traitement de parois préalable ; son volume est voisin de 250 cm^3 et le rapport s/v voisin de $0,8 \text{ cm}^{-1}$;
- un réacteur de "Pyrex" entièrement garni de baguettes de "Pyrex" et traité à l'oxyde de plomb (cf. Annexe I_D) ; le rapport géométrique s/v est, dans ce cas, voisin de 11 cm^{-1} .

Le choix de ces deux réacteurs se trouvera justifié dans la 2ème partie. On verra alors qu'ils conduisent aux deux cas extrêmes rencontrés dans l'étude cinétique de la pyrolyse de l'isopentane en présence de traces d'oxygène.

Les figures 1 et 3, donnant la pression partielle des produits analysés en fonction du temps, montrent que tous les corps cités sont des produits *primaires* de la réaction dans les deux réacteurs utilisés.

Les figures 2 et 4 donnent, en fonction du temps (et de l'avancement manométrique), la composition des produits primaires principaux de la réaction exprimée en pourcentage de chaque produit dans l'ensemble des hydrocarbures dosés. On voit que cette composition varie peu au cours des premiers stades de la réaction. On peut donc facilement déterminer, par extrapolation, la composition des produits primaires principaux à l'instant initial. Les valeurs ainsi obtenues pour les deux réacteurs étudiés à 480°C sont rassemblées dans le tableau I.

Tableau 1

Composition des produits formés à l'instant initial

T = 480°C

P₀ = 25 mm Hg

Réacteurs "Pyrex"	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	i C ₅ H ₁₀
Rapport s/v = 0,8 cm ⁻¹	8,2	33,9	4,5	0,9	7,6	10,9	33,9	0,2
Rapport s/v = 11 cm ⁻¹ traité à PbO	7,6	34,1	4,5	0,9	7,9	10,8	34,1	0,2

Les valeurs des pourcentages données dans le tableau I permettent de faire, dans chacun des cas étudiés, un bilan en carbone et hydrogène et de calculer ainsi un rapport $\frac{(H)}{(C)}$; la valeur théorique de ce rapport doit être 2,40 si tous les produits formés par décomposition de l'isopentane sont effectivement dosés. On trouve respectivement 2,413 dans le cas du réacteur vide et 2,408 dans le cas du réacteur garni et traité. L'accord avec la valeur théorique est relativement bon, compte tenu de la précision des analyses. Il faut noter toutefois que ces valeurs traduisent un *léger excès d'hydrogène*.

Par ailleurs, à l'instant initial (tableau I) et pour un faible avancement (figures 2 et 4) on peut écrire les relations suivantes entre les divers pourcentages des produits principaux dosés :

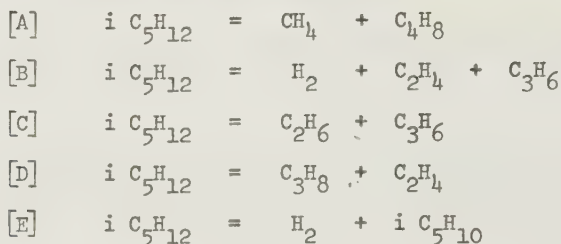
$$(CH_4) \# (C_4H_8) \quad (a)$$

$$(H_2) + (C_3H_8) \# (C_2H_4) + (i C_5H_{10}) \quad (b)$$

$$(H_2) + (C_2H_6) \# (C_3H_6) + (i C_5H_{10}) \quad (c)$$

L'ensemble de ces relations suggère de représenter la formation des

produits dosés à l'aide des cinq équations stoechiométriques suivantes :



Il y a bien compatibilité entre les cinq équations stoechiométriques précédentes et les trois relations (a), (b) et (c), donc avec les valeurs du tableau I. On peut donc déduire de ces valeurs l'importance relative de chacune des cinq équations écrites. Le tableau II donne ces importances pour chacun des réacteurs utilisés.

Tableau II

Importances relatives des stoechiométries

T = 480°C P₀ = 25 mm Hg

Réacteurs "Pyrex"	[A]	[B]	[C]	[D]	[E]
Rapport s/v = 0,8 cm ⁻¹	73,6	14,1	9,8	2,0	0,4
Rapport s/v = 11 cm ⁻¹ traité à PbO	73,6	14,2	9,8	2,0	0,4

Remarque - Pour déterminer l'importance de l'équation [B] on peut prendre comme base du calcul soit la valeur de (C₂H₄) soit celle de (C₃H₆) soit celle de (H₂). Le dosage de l'hydrogène étant moins précis que celui des autres corps, cette dernière hypothèse a été rejetée. Les valeurs données dans le tableau II sont obtenues en prenant les moyennes des importances calculées respectivement dans chacune des deux autres hypothèses.

On remarque que - aux erreurs expérimentales près - les importances relatives des stoechiométries de décomposition de l'isopentane ne sont pas affectées par un changement notable dans l'étendue et la nature des parois du réacteur.

2°) Déterminations à 521°C.

Une étude analytique analogue a été faite à 521°C. Le réacteur utilisé était de "Pyrex" sans garnissage (rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$) d'un volume de 250 cm^3 environ. La pression initiale en isopentane était de 25 mmHg.

La figure 5 montre que tous les corps cités sont des produits primaires de la réaction. La figure 6 représente, en fonction du temps, les variations de la composition des produits principaux. Comme dans le cas précédent cette représentation permet d'atteindre la composition à l'instant initial. Les valeurs des pourcentages ainsi obtenus sont données par le tableau III.

Tableau III

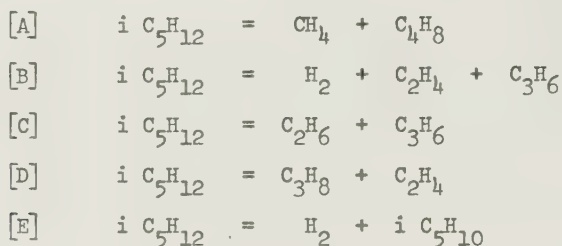
Composition des produits formés à l'instant initial
Réacteur "Pyrex" $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$
 $T = 521^\circ\text{C}$ $P_0 = 25 \text{ mm Hg}$

H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	i C_5H_{10}
8,9	32,5	4,2	0,5	9,1	12,0	32,5	0,4

Le bilan $\frac{(\text{H})}{(\text{C})}$ dans les produits dosés donne, à l'instant initial,

dans ce cas, la valeur 2,403 très proche de la valeur théorique 2,40. On note ici un *très léger excès d'hydrogène*.

Comme à 480°C, les valeurs données dans le tableau III permettent d'écrire les trois relations (a), (b) et (c). On peut donc encore rendre compte de la formation des produits dosés avec le même système de cinq équations stoechiométriques :



Le tableau IV donne l'importance relative, à l'instant initial, de chacune des cinq équations stoechiométriques précédentes.

La même remarque s'applique ici pour le calcul de l'importance de l'équation [B] .

Tableau IV

Importances relatives des stoechiométries
 Réacteur "Pyrex" $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$
 $T = 521^\circ\text{C}$ $P_o = 25 \text{ mm Hg}$

[A]	[B]	[C]	[D]	[E]
71,0	17,9	9,1	1,1	0,9

Remarques -

1) Composition des butènes. Dans tout ce qui précède il n'a pas été fait de distinction entre les différents butènes isomères dosés. Le tableau V précise la composition de ce mélange à l'instant initial à 480°C et à 521°C.

Tableau V

Composition des Butènes
P₀ = 25 mm Hg

T°C	Isobutène	Butène-1	Butène-2 cis	Butène-2 trans
480	64,0	2,6	11,1	22,3
521	65,5		11,6	22,9

Le rapport Isobutène/Butène-1 n'a pas été déterminé à 521°C.

Les valeurs données dans le tableau V ne correspondent pas à celles que l'on peut déduire du calcul de l'équilibre thermodynamique. Ce problème sera examiné dans l'annexe III.

2) Composition des isopentènes. A 480°C comme à 521°C on trouve, à l'instant initial :

$$\frac{(\text{Méthyl-3 butène-1})}{(\text{Méthyl-2 butène-2})} = 0,08$$

Rappelons qu'il n'a pas été décelé de Méthyl-2 butène-1 même aux plus forts avancements étudiés.

3) Traces. L'analyse chromatographique décèle également la formation de traces d'isobutane et de butane normal. A très faible avancement l'isobutane représente environ 0,012 % (à 480°C) ou 0,016 % (à 521°C) des produits dosés. Les traces de butane normal ne sont pas dosables.

Notons enfin que l'isopentane utilisé contient environ 0,01 % de pentane normal comme impureté ; on ne peut pas affirmer s'il y a ou non formation de traces de cet hydrocarbure.

3°) Justification et limites de la méthode manométrique.

Les résultats des analyses montrent que la méthode manométrique peut être employée pour suivre la décomposition thermique de l'isopentane. En effet, dans les premiers instants de la réaction la décomposition d'une molécule d'isopentane donne, en moyenne, 2,14 molécules de produits gazeux à 480°C et 2,18 molécules à 521°C.

Mais on voit aussi que le coefficient de proportionnalité entre l'avancement de la réaction et l'augmentation de pression varie avec la température. Il est probable qu'il varie également avec la pression initiale: (2_n) ($^{13}_n$). Ces faits introduisent une certaine incertitude dans les déterminations manométriques de l'ordre initial et de l'énergie d'activation de la réaction.

Mais l'emploi de la méthode manométrique est parfaitement justifié quand il s'agit de comparer des résultats obtenus à pression initiale et température constantes. Ceci est valable en particulier dans le cas de la recherche d'effets de parois puisque, ainsi qu'on a pu le constater à 480°C, la modification de l'étendue et de la nature de la paroi du réacteur ne change pas les importances relatives des différentes stoechiométries.

II - RECHERCHE D'EFFETS DE PAROIS.

Dans le but d'élucider les mécanismes de décomposition des hydrocarbures, divers auteurs ont étudié les effets de parois pouvant intervenir dans les réactions de pyrolyse (cf. par exemple ⁸, ¹⁴, ¹⁵, ¹⁶). Généralement, l'effet enregistré est faible et l'augmentation de l'importance de la paroi se traduit par une légère inhibition de la réaction.

Mais, dans le cas de l'isopentane, W.A. BRYCE et J. CHRYSOCHOOS (¹⁷) signalent un important effet accélérateur de la paroi de silice à 490°C vers 100 mm Hg de pression initiale.

Nous avons étudié l'influence de différents types de parois de réacteurs sur la vitesse initiale de la réaction (*) par la méthode manométrique. Certains des résultats ainsi obtenus ont été contrôlés par l'analyse.

1°) Etude manométrique.

Cette étude a été faite essentiellement dans des réacteurs de "Pyrex" avec une pression d'isopentane de 25 mm Hg, la température étant comprise entre 480 et 552°C. On a cherché également à reproduire les expériences de W.A. BRYCE et J. CHRYSOCHOOS dans des réacteurs de silice.

Le même réacteur de "Pyrex" a été étudié vide (rapport s/v = 0,8 cm⁻¹) puis entièrement rempli de tubes de "Pyrex" bordés à la flamme

(*) La vitesse initiale V_0 de la réaction est déterminée graphiquement en mesurant la pente de la tangente à l'origine à la courbe Δp vs temps. Les valeurs de V_0 portées dans les figures ont subi, en outre, la correction d'espace mort (cf. Annexe II).

(rapport $s/v = 12,5 \text{ cm}^{-1}$). En retirant une partie de ce garnissage, les valeurs intermédiaires (8,3, 5,7 et 3 cm^{-1}) du rapport s/v ont été réalisées. Pour étudier l'influence de la nature des parois, cinq réacteurs de rapport $s/v = 0,8 - 2 - 5 - 11$ et 12 cm^{-1} ont été traités à l'oxyde de plomb et deux réacteurs (rapport $s/v = 5$ et 11 cm^{-1}) ont été traités à KCl. La figure 7 montre que, à 480°C , pour une pression initiale d'isopentane de 25 mm Hg - la correction de volume mort étant faite - la vitesse initiale V_0 de la réaction n'est pratiquement pas modifiée lorsque la nature ou l'étendue de la paroi du réacteur est changée.

De même, à 490 ou à 552°C , la vitesse initiale V_0 reste pratiquement constante lorsque le rapport s/v du réacteur de "Pyrex" varie (figures 8 et 9).

Cas des réacteurs de silice.

Nous avons étudié la pyrolyse de l'isopentane dans des réacteurs de silice en nous replaçant dans des conditions proches de celles employées par W.A. BRYCE et J. CHRYSOCHOOS. Nous avons utilisé trois réacteurs : l'un vide, de rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$, les deux autres garnis de tubes de silice bordés à la flamme (rapport $s/v = 5$ et 14 cm^{-1} respectivement). A 490°C et dans un domaine de pression initiale d'isopentane compris entre 10 et 100 mm Hg nous n'avons pas retrouvé les importants effets accélérateurs signalés par ces auteurs. La vitesse de pyrolyse dans un réacteur de silice vide est égale, dans les mêmes conditions de température et de pression, à la vitesse de pyrolyse dans un réacteur de "Pyrex" vide. Dans les réacteurs de silice garnis, les expériences, difficilement reproductibles, font apparaître un effet légèrement inhibiteur de la paroi.

2°) Etude analytique.

L'étude manométrique précédente a été complétée par une étude analytique par chromatographie en phase gazeuse dans les deux cas extrêmes mis en évidence par la figure 7. Les deux réacteurs utilisés ont les caractéris-

tiques suivantes :

- réacteur de "Pyrex" vide (rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$) non traité
- réacteur de "Pyrex" garni (rapport $s/v = 11 \text{ cm}^{-1}$) traité à l'oxyde de plomb PbO .

La figure 10 donne, en fonction du temps, la pression partielle d'isopentane décomposé dans les deux réacteurs étudiés. Cette pression partielle * est facilement déduite des résultats de l'analyse chromatographique des produits de la réaction (voir chapitre I ci-dessus). Dans le cas de ces deux types de réacteurs qui constituent des cas extrêmes, on voit sur la figure 10 que les vitesses initiales de pyrolyse de l'isopentane diffèrent de moins de 12 %.

Remarque - On a toujours cherché, après un traitement ou une modification de la paroi d'un réacteur, à replacer celui-ci exactement dans la même position dans le four, ceci afin que les gradients de température qui pouvaient exister ne soient pas changés. Mais un garnissage important doit, très certainement, influencer la répartition des températures dans le four. D'autre part, au moment de l'introduction des gaz froids, la mise en équilibre de température de l'ensemble : réacteur - hydrocarbure se fait de façon très différente dans un réacteur vide ou dans un réacteur entièrement garni. Dans ces conditions il est difficile d'accorder une grande signification à des variations de vitesse de l'ordre de 12 % entre des réacteurs de caractéristiques très différentes.

En conclusion, aussi bien l'étude manométrique que l'étude analytique ne mettent pas en évidence d'importants effets accélérateurs ou inhibiteurs des parois de "Pyrex" traitées ou non. On ne décèle pas non plus les effets accélérateurs considérables signalés dans le cas des parois de silice.

* Cette quantité a subi préalablement une correction d'espace mort.

III - VITESSE INITIALE DE PYROLYSE DE L'ISOPENTANE.

Nous avons déjà exposé les raisons qui nous amènent à considérer seulement la vitesse initiale. Seul le début de la réaction est accessible au calcul. Dans les stades ultérieurs le mécanisme devient rapidement trop compliqué pour qu'on puisse établir un schéma correct.

On peut se demander si la vitesse initiale V_0 de pyrolyse de l'isopentane suit une loi du type :

$$V_0 = A_0 \cdot e^{-\frac{E_0}{RT}} \cdot (iC_5H_{12})_0^{n_0}$$

où n_0 et E_0 désigneraient l'ordre global et l'énergie d'activation globale de la réaction à l'instant initial.

En fait, cette question n'a pas été étudiée systématiquement pour les raisons suivantes :

1°) Il paraît très difficile de déterminer avec précision les caractéristiques cinétiques (ordre et énergie d'activation) à l'instant initial, de la pyrolyse homogène de l'isopentane pur. En effet :

a - la réaction est fortement auto-inhibée (cf. figure 11 courbe 1). La décroissance rapide, en début de réaction, de la vitesse instantanée rend difficile la détermination *précise* de la vitesse initiale.

b - nous verrons (2ème partie) que la vitesse initiale de pyrolyse de l'isopentane est très sensible aux traces d'oxygène et qu'en présence de telles traces elle dépend beaucoup des conditions de parois (cf. fig. 11 courbes 2 et 3).

c - de plus, la mesure de la vitesse initiale peut être affectée par des phénomènes physiques d'échauffement et de dilatation des gaz lors de l'introduction. De ce fait, la pyrolyse commence à une température variable mal définie et l'augmentation de pression ne représente pas seulement le phénomène chimique de décomposition.

Ces perturbations dépendent évidemment de la température, de la pression initiale de l'isopentane et du garnissage du réacteur.

2°) Par ailleurs, dans le cas de l'isopentane, il conviendrait d'étudier l'influence de la pression initiale et de la température sur la vitesse initiale à l'aide de la technique chromatographique et non par la méthode manométrique : nous avons vu, en effet, que le nombre de molécules de produits formés, en moyenne, par décomposition d'une molécule d'isopentane varie avec la température et sans doute avec la pression initiale ($^{(2)}$ (13)).

3°) Enfin, étant donné que plusieurs équations stoechiométriques sont nécessaires pour représenter la réaction, la détermination de l'ordre global n_0 et de l'énergie d'activation globale E_0 ne peut pas être d'un grand secours pour préciser le mécanisme d'une réaction aussi complexe.

De nos résultats expérimentaux *manométriques* on peut toutefois déduire les caractéristiques cinétiques *approximatives* de la pyrolyse de l'isopentane pur à l'instant initial, dans certaines conditions. A cet effet, on utilise une méthode d'extrapolation ($^{(8)}$ $^{(d)}$) qui permet d'éviter, en partie, certaines des difficultés précitées : on mesure la vitesse moyenne V_a correspondant à une faible augmentation de pression a donnée. On étudie les variations de $(\log V_a)$ en fonction de $(\log P_0)$ ou de $(\frac{1}{T - \theta_K})$. Si l'on obtient des droites, leur pente permet de déterminer un "ordre" n_a ou une "énergie d'activation" E_a . En portant (n_a) ou (E_a) en fonction de (a) et en extrapolant ces valeurs pour $a = 0$, on obtient l'ordre initial n_0 ou l'énergie d'activation E_0 .

Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus par cette méthode dans le cas de la pyrolyse de l'isopentane.

1 - Influence de la pression initiale.

A 510°C et dans un domaine de pression initiale compris entre 10 et 80 mm Hg, l'ordre initial n_0 est compris entre 1,3 et 1,4 (figure 12) dans un réacteur de "Pyrex" vide.

2 - Influence de la température.

Entre 483 et 532°C, l'énergie d'activation E_0 a été trouvée égale à 57 ± 1 Kcal/mole pour une pression initiale d'isopentane de 50 mm Hg dans un réacteur de "Pyrex" vide (figure 13).

Notons qu'une détermination directe de E_0 (d'après les variations de $\log V_0$ avec $\frac{1}{T^{\circ}K}$) donne, entre 480 et 550°C, pour une pression initiale de 25 mm Hg et dans divers réacteurs de "Pyrex", une valeur également très proche de 57 Kcal/mole (figure 24).

Cette valeur (57 Kcal/mole) est voisine de celle déterminée par STEACIE (¹²/_") d'après les résultats expérimentaux de FREY et HEPP (⁴/_") (58,6 Kcal/mole).

B - INTERPRETATION ET DISCUSSION

I - CARACTERISTIQUES ESSENTIELLES DE LA PYROLYSE DE L'ISOPENTANE PUR.

Les résultats expérimentaux qui viennent d'être exposés montrent que, vers 500°C et pour des pressions initiales de l'ordre de 10 à 100 mm Hg, on ne met pas en évidence d'importants effets de parois ; ceci aussi bien par voie manométrique que par voie analytique et dans les limites de la précision expérimentale, dans des réacteurs de "Pyrex" traités ou non.

Il semble que l'on puisse étendre cette affirmation au cas des réacteurs de Silice malgré les irreproductibilités que l'on rencontre là. Mais nous n'avons pas étudié systématiquement ce type de réacteur pour lequel divers auteurs ont déjà noté les mêmes difficultés (¹⁸/_") (¹⁹/_") (²⁰/_").

Nous pensons donc que, dans de telles conditions, la pyrolyse de l'isopentane pur est une réaction *essentiellement homogène*. Une conclusion identique a été tirée de l'étude de la décomposition du propane pur (⁸/_") (²¹/_") et du butane normal pur (¹⁵/_").

Par ailleurs, le fait que la décomposition thermique de l'isopentane puisse être inhibée par certaines substances (telles que le propène ou NO) (²²/_"), ainsi que l'ordre initial de la pyrolyse trouvé nettement supérieur

à 1, tendent à montrer que cette réaction relève, en partie au moins, d'un mécanisme en chaîne par radicaux libres ($^{2}_{n}$) ($^{12}_{n}$).

Mais, à l'encontre des résultats obtenus par PEARD, STUBBS et HINSHELWOOD ($^{22}_{n}$), nous montrerons, dans la deuxième partie, qu'il est possible d'inhiber pratiquement totalement cette pyrolyse, donc que tout processus moléculaire de décomposition est *négligeable* devant le mécanisme propagé par les radicaux libres.

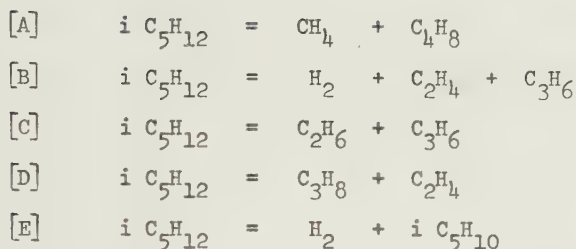
Par conséquent, dans nos conditions expérimentales, la pyrolyse de l'isopentane pur est une réaction *essentiellement homogène propagée par un mécanisme en chaîne par radicaux libres*.

Remarque - Certains auteurs font appel, pour établir le mécanisme de décomposition thermique des hydrocarbures, à des processus *hétérogènes* d'initiation et de terminaison ($^{16}_{n}$) ($^{23}_{n}$) ($^{24}_{n}$). Si cette éventualité ne peut pas être totalement éliminée, elle nous paraît peu probable dans nos conditions expérimentales car il faudrait alors que les divers traitements de parois envisagés modifient toujours dans un même rapport les vitesses d'initiation et de terminaison des chaînes, de sorte que la vitesse globale de la pyrolyse demeure inchangée (cf. $^{15}_{n}$).

II - MECANISME DE PYROLYSE DE L'ISOPENTANE A L'INSTANT INITIAL.

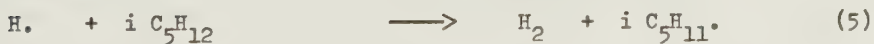
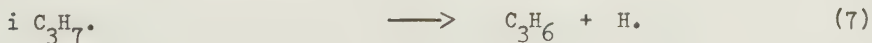
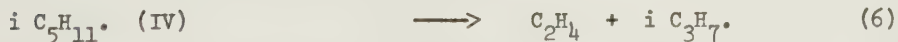
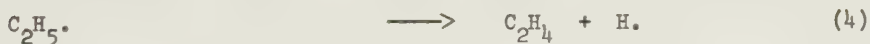
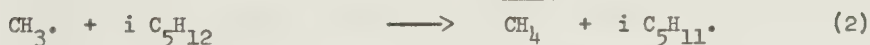
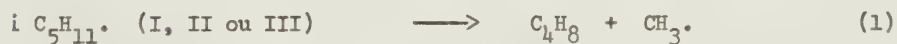
a) Processus de propagation des chaînes.

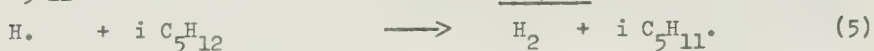
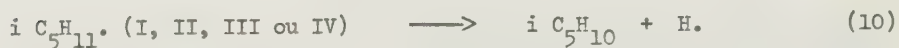
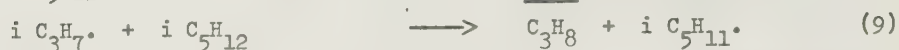
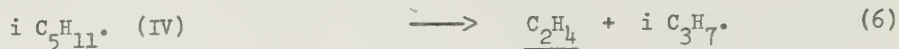
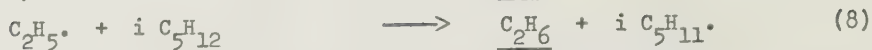
Rappelons qu'à l'instant initial et vers 500°C, la pyrolyse de l'isopentane peut être essentiellement représentée à l'aide des cinq équations stoechiométriques suivantes (par ordre d'importance décroissante) :



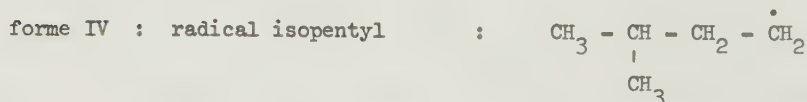
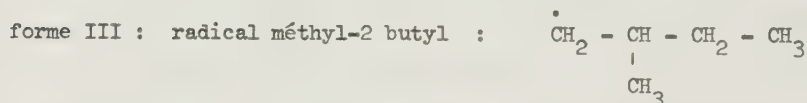
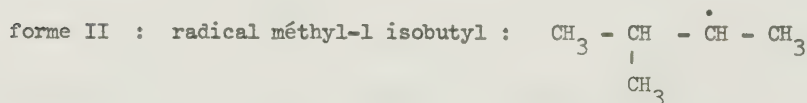
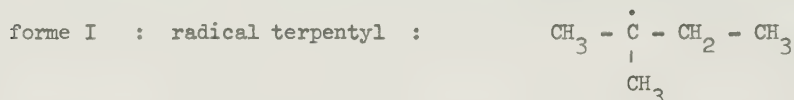
Rappelons aussi que les Butènes (C_4H_8) formés dans l'équation [A] représentent un mélange de : Isobutène, Butène-1, Butènes-2 cis et trans et que les Isopentènes de l'équation [E] sont essentiellement constitués de Méthyl-3 butène-1 et de Méthyl-2 butène-2 (sans qu'il soit possible de conclure, de façon certaine, à l'absence de Méthyl-2 butène-1).

Ces résultats analytiques peuvent s'interpréter à l'aide de dix processus de *propagation* de chaînes. Ces processus sont groupés ci-dessous de façon à mettre en évidence les divers "maillons" composant la chaîne cinétique globale et qui conduisent aux cinq équations stoechiométriques pré-citées.

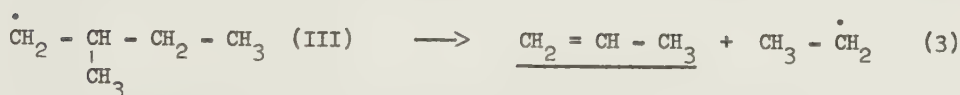
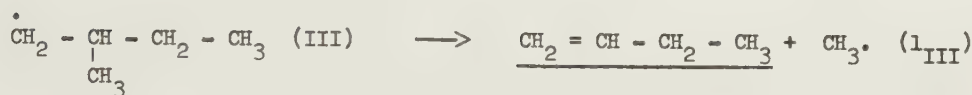
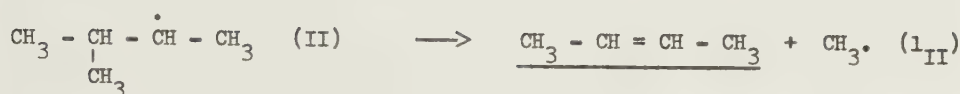
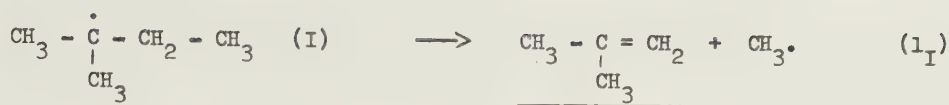




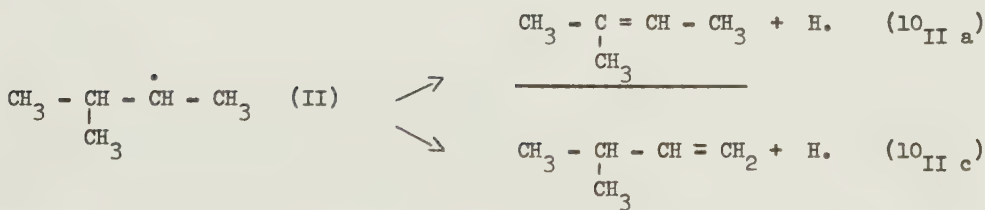
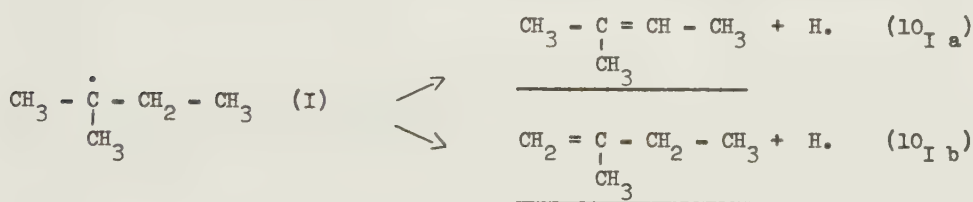
Le radical libre $i\text{ C}_5\text{H}_{11}\cdot$ qui apparaît, au cours de la propagation, dans l'un ou l'autre des processus (2), (5), (8) ou (9) peut être sous l'une des quatre formes suivantes :

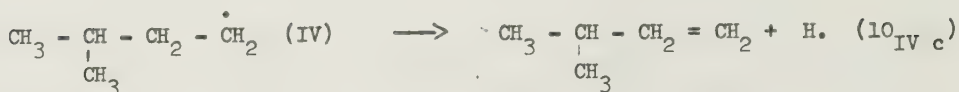
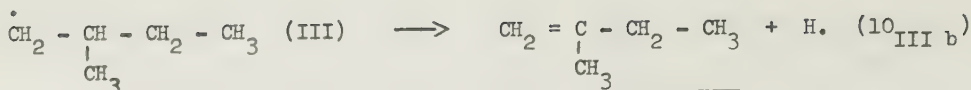


Le processus (1) comporte donc, en fait, trois variantes (1_I), (1_{II}) et (1_{III}) qui sont explicitées ci-dessous ainsi que les processus (3) et (6) :



Quant au processus (10), il comporte, a priori, six variantes :





On voit que les processus de propagation que nous avons écrits et qui sont les plus simples que l'on puisse imaginer, permettent de rendre compte de la composition chimique complexe des produits de pyrolyse de l'isopentane à l'instant initial.

Le fait que le méthane soit le produit de décomposition le plus abondant indique que le processus (2) est le processus de propagation le plus fréquent. De même, comme parmi les butènes c'est l'isobutène qui apparaît en plus forte proportion, c'est la variante (1_I) du processus (1) qui est la plus fréquente. Au contraire, le processus de propagation le moins fréquent est certainement le processus (10) puisque les isopentènes sont les produits de décomposition de l'isopentane les moins abondants.

Remarque

Dans ce qui précède, nous supposons qu'à l'instant initial les différents butènes ou isopentènes sont effectivement produits par la décomposition des divers radicaux présents et ne proviennent pas de réactions d'isomérisation d'une forme moléculaire particulière.

De même, il ne nous paraît pas nécessaire d'admettre l'existence de processus d'isomérisation de radicaux i C₅H₁₁• (I), (II), (III) ou (IV) entre eux pour rendre compte de nos résultats analytiques ; mais cette possibilité ne peut pas être exclue. On ne peut pas non plus, exclure a priori des processus d'isomérisation de radicaux i C₅H₁₁• en radicaux n C₅H₁₁• ou neo C₅H₁₁•, suivis de processus de décomposition de ces nouveaux radicaux qui conduiraient aux mêmes produits.

Notons enfin que si des radicaux $i\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ s'isomérisaient en radicaux $n\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ il faudrait que ces derniers réagissent essentiellement ainsi :



En effet, leur décomposition suivant le processus :



conduirait à une nouvelle équation stoechiométrique de décomposition de l'isopentane :



qui paraît négligeable à l'instant initial car on a alors strictement autant de méthane que de butènes.

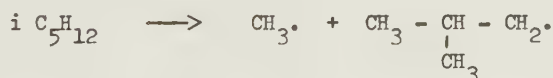
b) Processus d'initiation et de terminaison des chaînes.

Il est vraisemblable que les chaînes sont initiées par un des processus monomoléculaires de décomposition thermique de l'isopentane en radicaux libres :

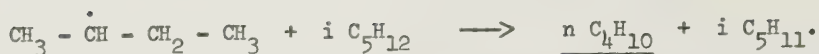
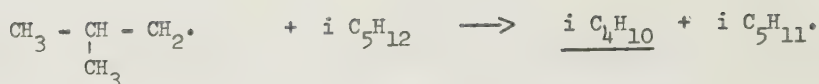


suivi éventuellement de processus de transfert.

L'initiation des chaînes peut être due, par exemple, à des processus tels que :



suivis de processus de transfert tels que :



Quant aux processus de terminaison des chaînes, ils sont a priori très nombreux (destruction deux à deux des porteurs de chaînes : $i \text{C}_5\text{H}_{11} \cdot$, $i \text{C}_3\text{H}_7 \cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot$, $\text{CH}_3 \cdot$, $\text{H} \cdot$) et il paraît très difficile de dire quels sont ceux qui sont les plus importants. Cependant, le fait que l'ordre initial n_0 de la réaction soit compris entre 1 et 1,5 indique que le processus de terminaison :



n'est pas prépondérant (car il conduirait à un ordre : 0,5) ($^{25}_n$).

Certains processus d'initiation (et de transfert) ou de terminaison peuvent donner naissance à des traces de produits nouveaux. Il est vraisemblable que les traces d'isobutane et de butane normal décelées par chromatographie proviennent de tels processus.

Remarque - Nous avons vu que, dans des réacteurs de "Pyrex" non traités ou recouverts de KCl ou de PbO, la pyrolyse de l'isopentane pur est une réaction essentiellement homogène, comme la pyrolyse du butane normal ($^{15}_n$) et celle du propane (8_n).

Par contre, des effets inhibiteurs des parois ont été observés dans la pyrolyse de l'éthane ($^{26}_n$) ($^{27}_n$) et de l'isobutane ($^{28}_n$). Ces effets sont attribués à la disparition d'atomes libres H. aux parois. La terminaison des chaînes implique alors simultanément ce processus hétérogène et des processus homogènes de destruction de radicaux libres hydrocarbonés R. ($^{26}_n$), ($^{29}_n$), ($^{30}_n$). Ce phénomène ne doit être sensible dans la pyrolyse d'un hydrocarbure saturé que si la concentration quasi-stationnaire des atomes H. n'est pas très faible devant celle des radicaux R. ce qui serait le cas pour l'éthane et l'isobutane.

L'absence d'effets de parois dans la pyrolyse de l'isopentane nous conduit à penser que dans cette réaction les atomes H. sont en concentration très faible.

III - MECANISME DE PYROLYSE A UN INSTANT QUELCONQUE.

A un instant quelconque, le mécanisme devient plus complexe et ne peut plus être représenté seulement par les équations qui viennent d'être écrites. En effet, à un avancement notable, on ne peut plus négliger certains processus inverses. Des produits formés peuvent, à leur tour, se décomposer (² page 90). Rappelons aussi que la pyrolyse de l'isopentane est une réaction auto-inhibée. Ceci indique qu'à un avancement quelconque, de nombreux processus faisant intervenir les hydrocarbures éthyléniques formés, viennent compliquer le mécanisme déjà complexe de la réaction (cf. par exemple ¹², ³¹). Les figures 2, 4 et 6 montrent d'ailleurs clairement l'évolution au cours du temps de la stoechiométrie globale.

On peut remarquer également le désaccord très net entre le résultat de nos analyses à 480°C et 521°C à faible avancement et celui de BRYCE et CHRYSOCHOOS (¹⁷) obtenu à 510°C mais à 42 % d'avancement.

-:-:-

DEUXIEME PARTIE

LA PYROLYSE DE L'ISOPENTANE

EN PRESENCE DE FAIBLES QUANTITES D'OXYGENE

-:-:-:-

A la suite des travaux d'ENGEL et al. (⁷_") et de MARTIN et al. (⁸_") nous avons été conduit à étudier la pyrolyse de l'isopentane en présence de faibles quantités d'oxygène, ajoutées systématiquement en proportion connue (environ 1 %).

On a procédé à :

- une *étude analytique* de la réaction à l'aide de la technique de la chromatographie en phase gazeuse ;

- une *étude cinétique* par la méthode manométrique, utilisant le même montage statique à volume constant, et par la méthode chromatographique.

Les résultats expérimentaux sont ensuite interprétés et discutés.

La méthode d'introduction de l'oxygène est décrite en annexe (Annexe I_C).

A - R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

I - ETUDE CINETIQUE MANOMETRIQUE.

Nous avons cherché, ici, quelle pouvait être l'influence de l'addition de faibles quantités d'oxygène sur la *vitesse initiale* de pyrolyse de l'isopentane dans divers types de réacteurs de "Pyrex". Les conséquences de la variation de divers facteurs ont été examinées.

1°) Influence des parois du réacteur.

a) Influence de l'étendue des parois.

Cette étude a été faite à l'aide d'un réacteur de "Pyrex" déjà décrit (1ère partie, chapitre II) et grâce auquel, en évitant un certain nombre de causes d'irreproductibilités, on peut réaliser les rapports s/v de 0,8 - 3 - 5,7 - 8,3 et 12,5 cm⁻¹.

La figure 14 donne les courbes expérimentales d'augmentation de pression en fonction du temps (T = 480°C - P_O isopentane = 25 mm Hg - oxy-

gène = environ 1 %). La figure 15 donne, en fonction du rapport s/v du réacteur, la variation de la vitesse moyenne $V_{1/2}$ pendant les 30 premières secondes de la réaction (voir remarque ci-dessous) en présence ou en l'absence d'oxygène. On constate, à l'examen de ces figures, que :

- quelle que soit la valeur du rapport s/v (dans notre domaine expérimental) la décomposition de l'isopentane est accélérée par la présence d'oxygène, à l'instant initial ;
- dans un réacteur de faible rapport s/v cette accélération est considérable au début de la réaction mais cet effet accélérateur n'est observé que pendant un temps très court (figure 14, courbe 1) ;
- lorsque le rapport s/v augmente, l'effet accélérateur de l'oxygène diminue (figure 15, courbe 1) mais il dure alors un certain temps (figure 14, courbes 2, 3, 4). Ce temps pendant lequel se manifeste l'accélération est d'autant plus long que le rapport s/v du réacteur est plus grand.

Autrement dit, la vitesse initiale de pyrolyse de l'isopentane additionné de traces d'oxygène, d'abord très grande, décroît très fortement lorsque le rapport s/v augmente, tandis qu'en l'absence d'oxygène la variation de vitesse est négligeable (figure 15, courbe 0).

Au-delà de la période d'accélération, la vitesse de la pyrolyse redevient égale à la vitesse de la réaction normale (sans oxygène) à même avancement.

Remarque - L'allure de la courbe 1 de la figure 14 montre qu'il est très difficile de mesurer la vitesse initiale réelle V_0 de la réaction lorsque celle-ci est fortement accélérée par l'oxygène dans un réacteur de faible rapport s/v. La détermination de la pente de la tangente à l'origine de la courbe Δp vs t serait très imprécise car la vitesse, initialement très grande, décroît rapidement. La courbe est très mal définie en début de réaction. Afin de pouvoir chiffrer, d'une façon relative, l'effet cinétique de l'addition de traces d'oxygène sur la décomposition de l'isopentane, on est

amené à définir une *vitesse moyenne* pendant la première demi-minute de la réaction

$$V_{1/2} = \frac{\Delta p_{1/2}}{1/2}$$

($\Delta p_{1/2}$ représente l'augmentation de pression mesurée pendant les trente premières secondes de la réaction). Cette vitesse moyenne $V_{1/2}$ est plus facile à mesurer mais reste une valeur *inexacte par défaut* de la vitesse initiale réelle V_0 pour des raisons évidentes, quand la réaction est accélérée par l'oxygène. De plus les mesures analytiques montrent, dans ce cas-là, que la réaction progresse notablement pendant le court laps de temps de l'introduction de l'isopentane dans le réacteur (cf. Annexe I_B). Il en résulte une augmentation de pression qui échappe à la mesure. $V_{1/2}$ reste une valeur légèrement approchée par défaut de V_0 pour la réaction normale (sans oxygène) par suite de l'auto-inhibition. On verra qu'elle devient moins inexacte lorsque la réaction, en présence d'oxygène, est inhibée. (Elle tend même alors à être une valeur de V_0 , légèrement approchée par excès).

b) Influence de la nature des parois.

Des réacteurs de "Pyrex" de différents rapports s/v ont été traités, les uns avec du chlorure de potassium, les autres à l'oxyde de plomb. Ces traitements, d'une mise en oeuvre simple (cf. Annexe I_D), sont connus pour leur influence sur la vitesse d'oxydation proprement dite des hydrocarbures (³²"). Nous avons vu, dans la première partie (chapitre II), qu'ils étaient sans effets sur la vitesse de pyrolyse de l'isopentane pur.

Dans le cas de la pyrolyse de l'isopentane additionné de faibles quantités d'oxygène, il ressort essentiellement de nos expériences que, toutes choses égales par ailleurs (en particulier à des rapports s/v comparables) la vitesse initiale est plus faible dans un réacteur traité que dans un réacteur non traité (ou dans le même réacteur après et avant traitement).

Ce fait est mis en évidence sur la figure 16 où l'on voit que la réaction ($T = 480^{\circ}\text{C}$ - P_{O} isopentane = 25 mm Hg - oxygène $\approx 1\%$) est moins accélérée dans un réacteur de "Pyrex" vide traité à PbO (courbe 2) que dans le même réacteur avant traitement (courbe 1).

La figure 17 montre que, à la suite d'un traitement à PbO la réaction, initialement accélérée (courbe 1, réacteur de "Pyrex" non traité $s/v = 3\text{ cm}^{-1}$), peut devenir partiellement inhibée (courbe 2, réacteur de "Pyrex" $s/v = 2\text{ cm}^{-1}$).

La figure 18 met en évidence un phénomène semblable. Elle montre en outre que, à deux températures voisines, le dépôt d'oxyde de plomb sur les parois du réacteur (courbe 3) conduit à une inhibition plus forte que le dépôt de chlorure de potassium (courbe 2).

L'inhibition de la réaction peut même devenir pratiquement totale, pendant un certain temps, dans des réacteurs de fort rapport s/v traités à KCl ou à PbO. Nous avons en effet étudié deux réacteurs de "Pyrex" entièrement garnis de baguettes de "Pyrex" (rapport $s/v = 11\text{ cm}^{-1}$). A 480°C , pour une pression initiale d'isopentane de 25 mm Hg additionné de 1 % d'oxygène, la réaction de décomposition était initialement accélérée. Or, dans les mêmes conditions mais après traitement de l'un des réacteurs à KCl, de l'autre à PbO, on n'enregistre pas d'augmentation visible de pression pendant 50 minutes dans le premier cas, pendant 160 minutes dans le second cas.

Sous réserve d'une confirmation par l'analyse, on voit déjà manométriquement qu'il est possible d'*inhiber totalement* la pyrolyse de l'isopentane en présence d'une faible quantité d'oxygène et de parois suffisamment efficaces.

Des mesures semblables, dans les mêmes conditions mais avec des réacteurs de rapport $s/v = 5\text{ cm}^{-1}$, ont mis en évidence des temps pendant lesquels on ne constate pas d'augmentation de pression de 15 à 17 minutes après un traitement à KCl, de 20 à 25 minutes après un traitement à PbO.

Remarque - Manométriquement, ces réactions très inhibées se traduisent en fait par une légère diminution initiale de la pression. Par exemple, dans le cas du réacteur de rapport $s/v = 11 \text{ cm}^{-1}$ décrit ci-dessus, la diminution est de 3 à 4 mm de phtalate de butyle en 20 à 30 minutes. La pression reste ensuite sensiblement constante pendant 1 heure environ puis remonte très lentement (0,03 à 0,07 mm pht./mn). Il se pourrait que cet effet soit dû à une adsorption de l'isopentane sur les parois importantes du réacteur. Par suite de cette légère diminution initiale de la pression, une étude plus précise de ces phénomènes d'inhibition sera faite par chromatographie en phase gazeuse.

2°) Influence de la pression initiale d'oxygène.

Nous venons de voir que, suivant l'étendue et la nature des parois du réacteur, la pyrolyse de l'isopentane additionné de 1 % d'oxygène pouvait être accélérée ou inhibée. Nous cherchons maintenant à savoir comment évoluent ces effets lorsque la quantité initiale d'oxygène varie entre 0 et quelques pour cent.

a) Cas où l'oxygène accélère la pyrolyse.

Les figures 19 et 20 se rapportent à deux réacteurs de "Pyrex" sans garnissage ($s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$), les expériences étant faites à 480°C avec une pression initiale d'isopentane de 25 mm Hg. Dans le cas de la figure 19, le réacteur n'est pas traité. Dans le cas de la figure 20, il est traité à PbO .

Lorsque le taux d'oxygène croît, la vitesse moyenne $V_{1/2}$ croît également très fortement. De très faibles quantités d'oxygène suffisent pour augmenter notablement la vitesse. En l'absence de traitement de parois, il suffit de 50 ppm d'oxygène environ pour doubler la vitesse initiale de pyrolyse. Avec le réacteur traité les phénomènes sont analogues mais moins importants et on a pu étudier la pyrolyse avec des teneurs plus fortes en oxygène.

Aux fortes teneurs en oxygène, les mesures sont certainement très erronées car les vitesses deviennent très grandes.

b) Cas où l'oxygène inhibe la pyrolyse.

Nous avons étudié deux réacteurs de rapport $s/v = 5 \text{ cm}^{-1}$ avec une pression initiale d'isopentane de 25 mm Hg. La figure 21 donne les résultats expérimentaux obtenus après traitement du réacteur à PbO mais à une température relativement élevée ($T = 520^\circ\text{C}$). On voit que de faibles quantités d'oxygène ont une action considérable sur la vitesse initiale de la réaction, qui ensuite varie peu mais continue à décroître en tendant manifestement vers une *inhibition totale* de la réaction et non vers une inhibition limite.

Dans le cas de la figure 22, le réacteur a été traité à KCl et utilisé à une température plus faible ($T = 500^\circ\text{C}$). Ici, la chute de la vitesse initiale est encore plus rapide aux faibles teneurs en oxygène.

3) Influence de la pression initiale d'isopentane.

En introduisant systématiquement environ 0,25 mm Hg d'oxygène on a fait varier la pression initiale d'isopentane à 480°C .

Dans un réacteur de "Pyrex" de rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$, traité à PbO, la réaction est toujours fortement accélérée lorsque la pression d'hydrocarbure varie de 10 à 100 mm Hg.

Dans un réacteur de "Pyrex" de rapport $s/v = 5 \text{ cm}^{-1}$, traité à PbO, dans les mêmes conditions de température et de pression initiale d'oxygène, la réaction est tout d'abord complètement inhibée pour des pressions d'isopentane comprises entre 10 et 30 mm Hg (figure 23). Au-delà de 30 mm Hg de pression initiale d'hydrocarbure, la réaction possède une vitesse initiale mesurable mais reste partiellement inhibée tant que la pression initiale

d'isopentane n'atteint pas 50 mm Hg environ. Au-delà de 50 mm Hg, la réaction est accélérée par l'oxygène.

Ces expériences illustrent la dualité du rôle de l'oxygène qui peut se manifester à la fois comme accélérateur ou inhibiteur de la réaction.

4°) Influence de la température.

Nous avons étudié l'influence de la température, entre 470 et 560°C, sur la pyrolyse de l'isopentane (pression initiale 25 mm Hg) en présence de 1 % environ d'oxygène, dans divers réacteurs de "Pyrex" (figure 24).

Dans un réacteur de rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO, la réaction est accélérée par l'oxygène dans tout le domaine de température étudié (courbe 1). A haute température, la vitesse de la réaction en présence d'oxygène tend vers celle de la réaction normale sans oxygène (courbe 0).

Dans un réacteur de rapport s/v égal à 5 cm^{-1} traité à PbO (courbe 2) ou dans un réacteur de rapport s/v égal à 11 cm^{-1} traité à KCl (courbe 3), la réaction de pyrolyse en présence d'oxygène est toujours inhibée dans le domaine de température exploré. Cette inhibition est totale au-dessous de 510°C environ pour le premier réacteur, 515°C pour le second. Au-dessous de ces températures, la période d'inhibition croît lorsque la température décroît. Au-dessus de 510-515°C, la vitesse initiale de la réaction croît avec la température et tend vers la vitesse initiale de la réaction normale.

Remarques

1 - Ces expériences nous ont permis de déterminer directement une valeur de l'énergie d'activation de la pyrolyse de l'isopentane pur entre 470 et 560°C (cf. 1ère partie). Les valeurs des vitesses initiales ont toutes subi une correction de volume mort (cf. Annexe II).

2 - Les expériences dans les réacteurs traités à KCl ne peuvent pas être poursuivies au-delà de 545°C car la tension de vapeur du chlorure de potassium devient notable et perturbe les expériences (32).

II - ETUDE ANALYTIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

L'étude manométrique précédente nous a montré que, suivant l'éten-
due et la nature des parois du réacteur, la réaction de pyrolyse de l'iso-
pentane en présence de faibles quantités d'oxygène pouvait prendre des
allures extrêmement différentes : depuis l'inhibition complète jusqu'à une
accélération considérable.

Parmi les divers cas rencontrés, nous avons fait un choix de deux
réacteurs conduisant - à 480°C pour une pression initiale d'isopentane de
25 mm Hg et environ 1 % d'oxygène - l'un à une réaction modérément accélérée
l'autre à une réaction modérément inhibée (ceci afin de rester dans un do-
maine de vitesses facilement mesurables).

Le premier de ces réacteurs a un rapport s/v de 0,8 cm⁻¹, le second
de 2 cm⁻¹. Ils sont tous deux de "Pyrex" et également traités à PbO.

Une étude analytique par chromatographie en phase gazeuse des
produits de la réaction a été faite dans ces deux cas.

1°) Produits de la pyrolyse en présence d'oxygène.

La même technique chromatographique a été mise en oeuvre ici car,
en présence d'oxygène, il apparaît qualitativement les mêmes produits prin-
cipaux que lors de la pyrolyse de l'isopentane pur (cf. 1ère partie).

Les figures 25 et 26 se rapportent respectivement à la réaction
modérément accélérée et à la réaction modérément inhibée. Elles donnent, en
fonction du temps (et de l'avancement manométrique mesuré) la composition
des produits primaires principaux de la réaction exprimée en pourcentage de
chaque corps dans le mélange dosé. Suivant la méthode déjà exposée on obtient

par extrapolation, la composition des produits de la réaction à l'instant initial. Ces valeurs sont données dans le tableau VI.

Tableau VI

Composition des produits formés à l'instant initial

T = 480°C

P_O = 25 mm Hg

Oxygène # 1 %

Réacteur "Pyrex"	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₀
s/v = 0,8 cm ⁻¹ traité à PbO	3,6	34,2	2,7	0,5	10,5	12,8	34,2	1,5
s/v = 2 cm ⁻¹ traité à PbO	3,0	33,8	2,1	0,3	12,3	13,8	33,8	1,1

Nous avons calculé le rapport $\frac{(H)}{(C)}$, en faisant le bilan du carbone et de l'hydrogène parmi les produits dosés. La valeur théorique de ce rapport est de 2,40. Le tableau VII donne les valeurs obtenues, dans chacun des deux cas étudiés, à l'instant initial et au cours de la réaction.

Tableau VII

Valeur du bilan $\frac{(H)}{(C)}$

t _{mn}	0	5	10	20	30	45
s/v = 0,8 cm ⁻¹ - PbO	2,335	2,345	2,350	2,357	-	-
s/v = 2 cm ⁻¹ - PbO	2,320	-	-	2,328	2,336	2,353

Les valeurs obtenues s'écartent nettement de la valeur théorique. De plus, si on compare ces résultats à ceux obtenus dans le cas de la pyrolyse du produit pur, on voit qu'ils mettent en évidence ici un *déficit d'hydrogène* alors que, dans la 1ère partie, on avait constaté expérimentalement un *léger excès d'hydrogène* ($\frac{(H)}{(C)}$ légèrement $> 2,40$). Le tableau VII montre que, au cours du temps, le rapport $\frac{(H)}{(C)}$ a tendance à croître.

Il semble logique d'associer ce déficit en hydrogène à la perturbation créée par l'oxygène en début de réaction. Lorsque l'oxygène a disparu du milieu, on peut penser que l'on va tendre vers une stoechiométrie proche de celle qui se propage dans le cas de la pyrolyse du produit pur. Le rapport $\frac{(H)}{(C)}$ doit donc tendre vers la valeur que l'on obtient dans ce cas là et qui est proche de 2,40. On montrera en particulier qu'avec le réacteur de rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO, l'oxygène est pratiquement consommé après 14 minutes de réaction. Or le bilan $\frac{(H)}{(C)}$ calculé sur les produits formés *entre* 14 et 20 minutes de réaction donne la valeur 2,424.

2°) Equations stoechiométriques.

On peut chercher à appliquer ici le raisonnement qui nous a servi à établir le système des équations stoechiométriques représentant la décomposition de l'isopentane pur. On constate alors qu'à l'instant initial, les trois relations (a), (b) et (c) de la 1ère partie s'écrivent maintenant :

$$(CH_4) = (C_4H_8) \quad (a')$$

$$(H_2) + (C_3H_8) + C_1 = (C_2H_4) + (i C_{5H_{10}}) \quad (b')$$

$$(H_2) + (C_2H_6) + C_2 = (C_3H_6) + (i C_{5H_{10}}) \quad (c')$$

et, de plus, on a :

$$C_1 \neq C_2 \quad (d')$$

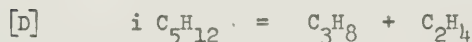
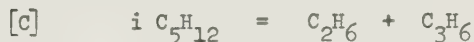
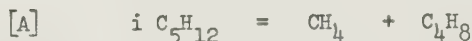
En effet, on trouve respectivement, avec le réacteur de rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$

$$C_1 = 7,9 \% \quad C_2 = 8,0 \%$$

avec le réacteur de rapport $s/v = 2 \text{ cm}^{-1}$

$$C_1 = 10,1 \% \quad C_2 = 9,8 \%$$

On ne peut donc plus représenter la formation de l'ensemble des produits dosés uniquement par les équations stoechiométriques de *décomposition*

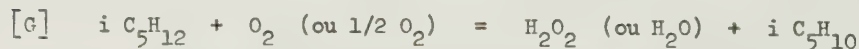


Les relations (a'), (b'), (c'), (d') signifient que, par rapport au système défini par ces cinq équations stoechiométriques, il se forme, en présence d'oxygène :

- des excès sensiblement égaux d'éthylène et de propène ;
- un excès d'isopentènes.

Des excès semblables d'hydrocarbures éthyléniques sont très souvent signalés dans les études d'oxydations d'hydrocarbures saturés à relativement haute température ($^{33}_{\text{n}}$), ($^{34}_{\text{n}}$), ($^{35}_{\text{n}}$).

Nous pensons que ces excès d'éthyléniques sont dus aux équations stoechiométriques suivantes d'oxydation :



que nous préciserons et justifierons ultérieurement.

On a donc un système de 7 équations stoechiométriques pour décrire, à l'instant initial, la réaction complexe de pyrolyse de l'isopentane en présence d'oxygène et rendre compte des produits formés par décomposition et oxydation.

3°) Importances relatives des équations à l'instant initial.

Ne pouvant faire la part des isopentènes issus de la décomposition de ceux provenant de l'oxydation on est obligé, pour calculer l'importance relative des stoechiométries, de grouper d'une part l'équation [B] avec l'équation [E], d'autre part l'équation [F] et l'équation [G]. On ne pourrait résoudre ces ambiguïtés qu'en supposant l'importance de l'équation [E] négligeable en présence d'oxygène.

Pour calculer les importances de l'ensemble des équations [B] et [F] et de l'ensemble des équations [E] et [G], on est obligé de faire intervenir la concentration de l'hydrogène dont le dosage - rappelons le - est moins précis que celui des autres corps.

Pour déterminer l'importance de l'ensemble des équations [F] et [G] nous avons pris la moyenne des deux chiffres voisins :



L'ensemble des résultats, dans les deux réacteurs étudiés, est donné par le tableau VIII.

Tableau VIII

Equations stoechiométriques de la "pyrolyse" de l'isopentane en présence de 1 % d'oxygène $P_O = 25 \text{ mm Hg} - T = 480^\circ\text{C} - \text{Réacteurs de "Pyrex"}$		Importances relatives à l'instant initial	
		$s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO	$s/v = 2 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO
Décomposition	[A] $i \text{ C}_5\text{H}_{12} = \text{CH}_4 + \text{C}_4\text{H}_8$	69,9 %	68,8 %
	[B] $i \text{ C}_5\text{H}_{12} = \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$	7,3 %	6,1 %
	[E] $i \text{ C}_5\text{H}_{12} = \text{H}_2 + i \text{ C}_5\text{H}_{10}$		
	[C] $i \text{ C}_5\text{H}_{12} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$	5,5 %	4,3 %
	[D] $i \text{ C}_5\text{H}_{12} = \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_4$	1,0 %	0,6 %
Oxydation		16,3 %	20,2 %
[F] $i \text{ C}_5\text{H}_{12} + \text{O}_2 (\text{ou } 1/2 \text{ O}_2) = \text{H}_2\text{O}_2 (\text{ou } \text{H}_2\text{O}) + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$			
[G] $i \text{ C}_5\text{H}_{12} + \text{O}_2 (\text{ou } 1/2 \text{ O}_2) = \text{H}_2\text{O}_2 (\text{ou } \text{H}_2\text{O}) + i \text{ C}_5\text{H}_{10}$			

Tableau IX

Equations stoechiométriques de décomposition de l'isopentane $P_o = 25 \text{ mm Hg} - T = 480^\circ\text{C} - \text{Réacteurs de "Fyrex"}$		Importances relatives à l'instant initial		
		sans O_2	avec 1 % de O_2	
			$s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO	$s/v = 2 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO
[A]	$i C_5H_{12} = CH_4 + C_4H_8$	73,6 %	83,5 %	86,2 %
[B]	$i C_5H_{12} = H_2 + C_2H_4 + C_3H_6$	14,2 %		
[E]	$i C_5H_{12} = H_2 + i C_5H_{10}$	0,4 %	8,7 %	7,6 %
[C]	$i C_5H_{12} = C_2H_6 + C_3H_6$	9,8 %	6,6 %	5,4 %
[D]	$i C_5H_{12} = C_3H_8 + C_2H_4$	2,0 %	1,2 %	0,8 %

Les données du tableau VIII permettent de calculer les importances relatives des équations de *décomposition* proprement dites, à l'instant initial. Elles sont comparées, dans le tableau IX, aux valeurs obtenues, dans les mêmes conditions de température et de pression initiale, pour la pyrolyse de l'isopentane pur (1ère partie, tableau II).

On constate que la présence, à l'instant initial, de 1 % d'oxygène dans l'isopentane, modifie considérablement la répartition des stoechiométries de décomposition.

Remarques

1) Isobutane. A faible avancement on trouve environ 0,04 % d'isobutane dans les produits de réaction dans le réacteur de rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO. Dans l'autre réacteur étudié ici ($s/v = 2 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO) la quantité d'isobutane est faible et doit être inférieure à 0,003 % des produits dosés.

2) Isopentènes. Les trois isopentènes sont ici présents. Le méthyl-2 butène-1, que l'on n'avait pas pu déceler en l'absence d'oxygène, apparaît ici en quantité non négligeable. Les proportions des trois isomères sont :

- dans le réacteur de rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO

Méthyl-3 butène-1	10 %
Méthyl-2 butène-1	50 %
Méthyl-2 butène-2	40 % environ

- dans le réacteur de rapport $s/v = 2 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO

Méthyl-3 butène-1	13 %
Méthyl-2 butène-1	29 %
Méthyl-2 butène-2	58 % environ

III - ETUDE CINETIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

Les résultats analytiques précédents vont maintenant être examinés d'un point de vue cinétique. Outre les deux réacteurs décrits dans le chapitre précédent (de rapport s/v 0,8 et 2 cm^{-1} , traités à PbO), on va considérer ici deux autres réacteurs qui constituent les cas extrêmes rencontrés dans cette étude, à 480°C , pour une pression initiale d'isopentane de 25 mm Hg et environ 1 % d'oxygène.

L'un est un réacteur de "Pyrex" sans garnissage (rapport s/v = $0,8 \text{ cm}^{-1}$) non traité. Nous avons vu qu'il conduisait à une réaction très accélérée en présence d'oxygène. L'autre est un réacteur de "Pyrex" entièrement garni de baguettes de "Pyrex" (rapport s/v = $1,1 \text{ cm}^{-1}$) et traité à l'oxyde de plomb. La réaction en présence d'oxygène est considérablement inhibée dans ce réacteur.

1°) Réactions de décomposition de l'isopentane.

Jusqu'ici, la distinction entre accélération et inhibition s'appliquait à l'aspect *manométrique* de la réaction. Ainsi, pour les quatre réacteurs choisis, la figure 27 donne les courbes Δp vs temps (à 480°C - P_0 isopentane = 25 mm Hg - 1 % d'oxygène environ) après correction de volume mort.

Sauf la courbe 4, qui correspond à une même manipulation, les autres sont construites avec des points correspondant aux analyses, donc à des expériences successives indépendantes.

A titre de comparaison, on a donné la courbe d'augmentation de pression dans les mêmes conditions expérimentales mais en l'absence d'oxygène (courbe 0).

Nous avons vu, dans la lère partie, que les résultats des analyses permettent de déterminer exactement la quantité d'isopentane pyrolysé. Dans le cas où l'on opère en présence d'oxygène, le même raisonnement reste valable pour calculer la fraction d'isopentane *décomposé*. En effet, la pression d'isopentane décomposé est égale à la somme des pressions partielles de l'*hydrogène et des hydrocarbures saturés* formés dans les équations [A] à [E] du schéma stoechiométrique exposé au chapitre II. Il suffit de refaire, pour chaque point considéré, le même calcul qui a permis, à l'instant initial, de calculer les importances des équations de décomposition et d'oxydation.

Pour les quatre réacteurs choisis la pression d'isopentane décomposé a été portée, en fonction du temps, sur la figure 28. On a porté également la même grandeur obtenue dans un réacteur quelconque mais en l'absence d'oxygène dans les mêmes conditions expérimentales (courbe 0).

On peut remarquer la similitude de forme des figures 27 et 28. On met bien ainsi en évidence le rôle double de l'oxygène moléculaire qui, en faible quantité et suivant la nature et l'étendue des parois du réacteur, peut accélérer ou inhiber la réaction de *décomposition* seule de l'isopentane.

On note un rapport de plus de 700 entre les vitesses initiales extrêmes de la figure 28 (cas des plus fortes accélération et inhibition).

On remarque que l'on peut inhiber de façon pratiquement complète la décomposition de l'isopentane. En effet, dans le réacteur de rapport $s/v = 11 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO , la réaction de décomposition proprement dite est extrêmement lente et sa vitesse initiale est pratiquement nulle. Il faut mettre en oeuvre toutes les ressources de l'analyse chromatographique de traces pour déceler les produits formés au bout de quelques minutes.

2°) Réactions d'oxydation de l'isopentane.

Nous avons vu, au cours de l'étude analytique de la pyrolyse de

l'isopentane en présence de faibles quantités d'oxygène, qu'il se formait, par rapport aux stoechiométries de décomposition, des excès voisins d'éthylène et de propène et un excès d'isopentènes. Dans ce qui suit, nous définissons la valeur de l' *excès des hydrocarbures éthyléniques* comme étant la somme de l'excès des isopentènes et de la moyenne des excès d'éthylène et de propène

$$E = \text{excès (i C}_{5}\text{H}_{10}) + \frac{\text{excès (C}_{2}\text{H}_{4}) + \text{excès (C}_{3}\text{H}_{6})}{2}$$

On a vu que - expérimentalement - on ne pouvait calculer que la valeur globale de E et non ses éléments séparément. L'expression de E correspond donc à sa définition et non à son mode de calcul.

La figure 29 donne la variation de E au cours du temps dans les quatre réacteurs étudiés ici.

Lorsque la réaction de pyrolyse est accélérée, l'excès d'éthyléniques croît très rapidement puis se fixe à un palier horizontal dont la valeur est de l'ordre de 0,2 mm Hg dans le cas du réacteur de rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ non traité et de 0,3 mm Hg dans le cas du réacteur de rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO .

Lorsque la réaction est inhibée, la croissance de E au cours du temps est pratiquement linéaire et lente (réacteur $s/v = 2 \text{ cm}^{-1}$) ou très lente (réacteur $s/v = 11 \text{ cm}^{-1}$). On n'atteint pas ici de palier dans la limite des avancements où l'on a opéré.

Une corrélation existant manifestement entre la présence de l'oxygène dans le milieu réactionnel et la formation de l'excès des éthyléniques, il est intéressant d'étudier la variation de la concentration de l'oxygène en début de réaction et de la comparer avec la variation de E .

La cinétique de disparition de l'oxygène a été suivie par analyse chromatographique (*cf. Annexe I_E*). La figure 30 donne les courbes déduites de ces analyses dans les quatre réacteurs étudiés.

La comparaison des figures 28 et 30 montre que lorsque la réaction de décomposition est accélérée, la consommation de l'oxygène est très rapide; l'accélération de la réaction cesse lorsque tout l'oxygène a été consommé soit pratiquement en 3 minutes dans le réacteur de rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ non traité et en 20 minutes environ dans le réacteur de rapport $s/v = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ traité à PbO .

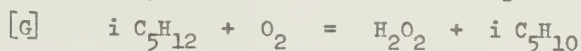
Lorsque la réaction est inhibée, la consommation de l'oxygène est également très lente (réacteurs de rapport $s/v = 2 \text{ cm}^{-1}$ et 11 cm^{-1} traités à PbO). L'expérience montre qu'à 480°C , en présence de parois étendues et efficaces, le mélange isopentane-oxygène ne réagit pratiquement pas. Dans le réacteur de "Pyrex" de rapport $s/v = 11 \text{ cm}^{-1}$, seulement 8 % de l'oxygène initialement présent sont consommés au bout d'une heure.

Par ailleurs, on peut rapprocher également les figures 29 et 30. Dans les deux réacteurs où la pyrolyse est accélérée la concentration de l'excès des hydrocarbures éthyléniques atteint le palier lorsque tout l'oxygène est consommé. Dans les deux réacteurs où la pyrolyse est inhibée on retrouve dans chaque cas la même variation lente ou très lente.

Si on compare (figure 31) les courbes de consommation d'oxygène et d'apparition de l'excès des éthyléniques en tout début de réaction on constate que, pour chaque réacteur respectivement, les deux courbes sont pratiquement superposées.

Remarque - Dans le cas où la réaction est très accélérée la vitesse de consommation de l'oxygène semble un peu supérieure à celle d'apparition des éthyléniques en excès. Mais, compte tenu de la rapidité des phénomènes et de la précision médiocre de la détermination de E , cet écart n'est pas significatif. L'analyse chromatographique met en évidence de petites quantités de CO qui représentent de l'ordre de 4 % de la consommation de l'oxygène. CO_2 n'a pas été recherché mais sa présence est peu probable ($^{33}_{11}$) ($^{36}_{16}$). On met en évidence également des traces de corps qui n'ont pas été systématiquement identifiés (parmi ceux-ci il se peut qu'il y ait des pentènes). Ceci peut contribuer à augmenter légèrement la consommation de l'oxygène par rapport à la production des éthyléniques.

Donc, on peut dire que, pratiquement, pour chaque molécule d'oxygène consommé, il apparaît en moyenne soit une molécule d'isopentène soit une molécule d'éthylène et une molécule de propène, ce qui suggère d'écrire de façon plus précise les équations stoechiométriques d'oxydation [F] et [G] sous la forme :



On peut exprimer les résultats précédents en écrivant (E étant l'excès moyen d'hydrocarbures éthyléniques déjà défini) :

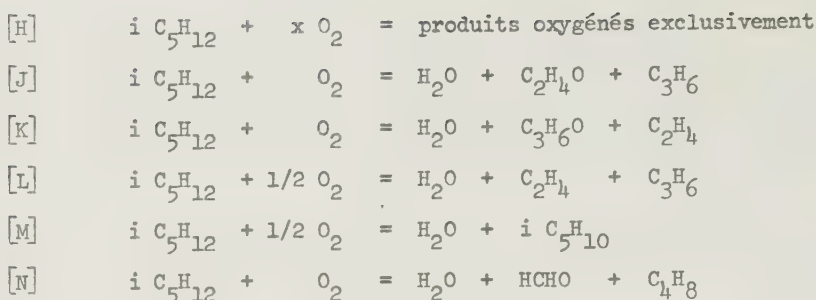
$$\frac{dE}{dt} = -\alpha \frac{d(\text{O}_2)}{dt} \quad \text{avec} \quad \alpha \neq 1 \quad \text{dans}$$

les quatre réacteurs différents utilisés.

La formation de quantités importantes d'éthyléniques au cours de l'oxydation à "haute température" (supérieure à 400°C) des hydrocarbures est un fait général (³⁷_n) (³⁸_n). Il a été montré également qu'il en est de même à "basse température" en début de réaction (³⁵_n).

Mais les équations [F] et [G] ne sont pas les seules à rendre compte des résultats expérimentaux. Il est possible d'envisager des combinaisons d'autres processus d'oxydation conduisant globalement au même résultat. En effet, les études d'oxydation d'hydrocarbures (avec de plus forts taux d'oxygène) mettent en évidence d'autres produits de la réaction : composés organiques oxygénés (alcools, aldéhydes, acides, peroxydes ...) CO, CO₂, H₂O ... (³²_n) (³⁷_n) (³⁸_n).

On peut envisager pratiquement tous les autres cas vraisemblables avec les équations stoechiométriques suivantes :

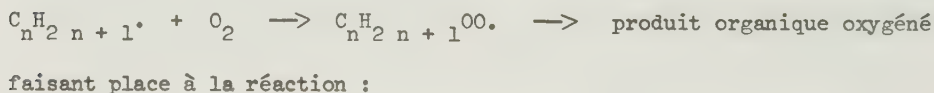


Les produits oxygénés formés dans l'équation [H] peuvent être a priori, soit des produits de combustion complète (CO , CO_2 et H_2O), soit des composés organiques oxygénés (hydroperoxydes par exemple).

On peut éliminer immédiatement l'équation [N] puisqu'on n'a jamais constaté la formation d'un excès de butènes par rapport au méthane.

On ne décèle pas de formation d'oxyde de carbone sauf en très faible quantité dans un cas qui a été signalé. La production de CO_2 étant également très improbable ($^{33}_n$) ($^{36}_n$), l'équation stoechiométrique [H] ne peut conduire éventuellement qu'à des produits organiques oxygénés.

Par ailleurs, les travaux de SATTERFIELD, WILSON et RIED dans le cas du propane ($^{34}_n$) ($^{39}_n$), de APPLEBY et al. dans le cas du butane normal ($^{33}_n$) ont montré que pour des concentrations d'oxygène inférieures à 10 % et des températures supérieures à 450°C la formation de produits organiques oxygénés devenait négligeable, la réaction :



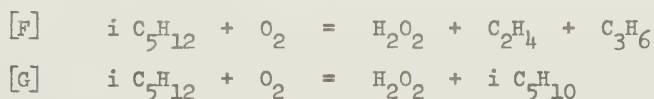
Donc les réactions telles que [H] , [J] et [K] sont certainement

très peu importantes. De plus, pour rendre compte de tous les faits expérimentaux, il faudrait :

- que [J] et [K] aient, dans tous les cas, des importances très voisines. L'ensemble de ces deux équations conduit alors à $\alpha = 1/2$
- associer [H] qui conduit à $\alpha = 0$, ou [J] plus [K] qui conduisent ensemble à $\alpha = 1/2$, avec [L] et [M] qui conduisent à $\alpha = 2$, en proportions telles que la valeur globale de α soit égale à 1.

Les équations [L] et [M] se trouvent de ce fait également éliminées puisqu'il faudrait qu'elles soient associées à des réactions très improbables [H] , [J] et [K] .

Nous pensons donc que l'oxydation de l'isopentane se fait, principalement et dans nos conditions opératoires, *principalement* suivant les deux équations stoechiométriques :



On rend compte ainsi également de la formation de quantités notables de peroxyde d'hydrogène mise en évidence lors de la combustion lente de l'isopentane vers 400°C ($^{40}_{\text{n}}$) comme au cours de l'oxydation du propane à relativement haute température ($^{39}_{\text{n}}$) ($^{41}_{\text{n}}$). Des rendement non négligeables sont obtenus avec certains autres hydrocarbures saturés et des brevets ont été pris à ce sujet ($^{42}_{\text{n}}$).

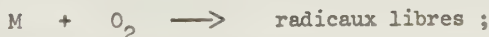
B - INTERPRETATION ET DISCUSSION

I - SCHEMA GENERAL.

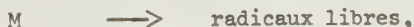
Nous avons montré que, selon les conditions expérimentales, la vitesse initiale de pyrolyse de l'isopentane est augmentée ou diminuée (parfois considérablement) par de petites quantités d'oxygène, comme dans le cas de la pyrolyse du propane (⁸/_n).

Nous pensons que ce rôle double (accélérateur et inhibiteur) de l'oxygène moléculaire peut s'expliquer de la façon suivante, en partant de considérations relatives à la concurrence entre des mécanismes en chaînes ayant un porteur de chaîne commun dans la réaction complexe entre l'oxygène et une substance organique (⁴³/_n).

a) Par réaction avec l'hydrocarbure M l'oxygène provoque l'apparition d'un processus d'induction du type



ce nouveau processus d'initiation s'ajoutant au processus normal d'initiation :



l'oxygène tend à *accélérer* la pyrolyse de l'hydrocarbure.

b) En l'absence d'oxygène les radicaux libres hydrocarbonés (R.) ne peuvent propager que la décomposition en chaînes de l'hydrocarbure M. Mais, en présence d'oxygène, ils peuvent également s'oxyder en donnant naissance à d'autres radicaux libres (R'.) oxygénés (par exemple HO_2). Il se propage alors simultanément, dans le milieu, deux types de chaînes : une chaîne de décomposition et une chaîne d'oxydation de l'hydrocarbure M. La chaîne globale complexe qui en résulte comporte donc un certain nombre de "maillons" représentatifs de chacun des deux types de chaînes et il apparaît de nouveaux processus de terminaison (disparition des radicaux libres oxygénés R'.). Du fait que la réaction de décomposition et celle d'oxydation ont des porteurs de chaînes communs (R.) ces deux réactions se font mutuellement concurrence et, par suite, l'oxygène peut aussi *inhiber* la pyrolyse de l'hydrocarbure M.

Rappelons que nos résultats expérimentaux mettent en évidence une influence inhibitrice des parois sur la réaction globale complexe (décomposition et oxydation) de l'isopentane additionné de petites quantités d'oxygène. Ces faits indiquent que :

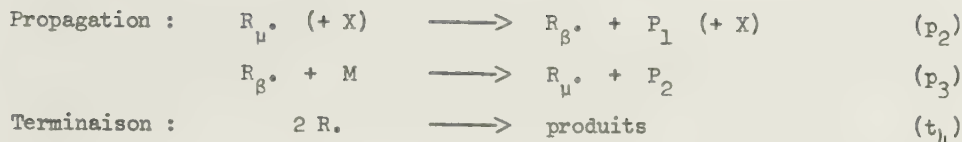
a) le nouveau processus d'initiation introduit par l'oxygène est essentiellement homogène ;

b) au contraire, les nouveaux processus de terminaison qui apparaissent en présence d'oxygène sont, en partie au moins, hétérogènes.

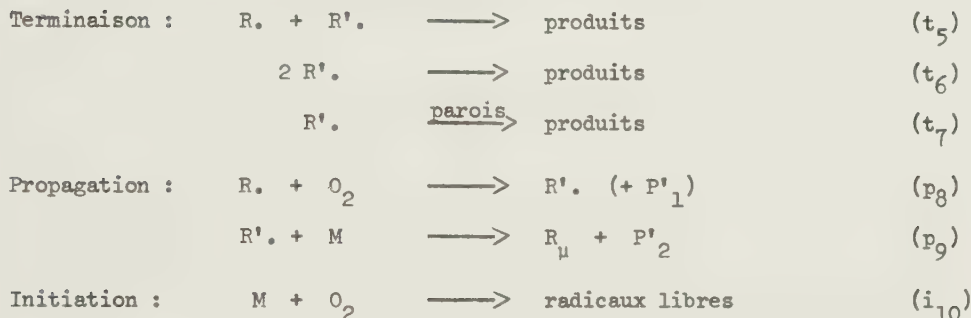
Notre interprétation de la pyrolyse de l'hydrocarbure M, à l'instant initial, peut être schématisée comme indiqué ci-dessous, R. pouvant être un radical R_β ou un radical R_μ dans la terminologie de GOLDFINGER, LETORT et NICLAUSE (²⁵).

Processus de pyrolyse de l'hydrocarbure pur :

Initiation : M $\longrightarrow$ radicaux libres (i_1)



Processus apparaissant en présence d'oxygène :



Cette représentation n'est que schématique, puisque les symboles $R_{\beta} \cdot$, $R_{\mu} \cdot$ et $R'_{\cdot}$ peuvent, chacun, désigner plusieurs radicaux différents, étant donné que plusieurs équations stoechiométriques sont nécessaires pour représenter la réaction de décomposition de l'isopentane, ainsi qu'on l'a vu dans la première partie.

La pyrolyse de l'isopentane en présence d'oxygène serait donc une co-réaction impliquant deux types de chaînes à interactions mutuelles, comme diverses autres réactions de décomposition, de polymérisation ou de chloration en présence d'oxygène ($\begin{smallmatrix} 8 \\ \text{e} \end{smallmatrix}$) ($\begin{smallmatrix} 43 \\ \text{n} \end{smallmatrix}$) et comme la pyrolyse du butane normal en présence de propène ($\begin{smallmatrix} 44 \\ \text{n} \end{smallmatrix}$) ; mais, dans ce dernier cas, le propène ne ferait pas apparaître de processus de terminaison aux parois, ni de processus d'initiation appréciable ($\begin{smallmatrix} 44 \\ \text{n} \end{smallmatrix}$).

A partir du schéma précédent, on peut calculer le rapport $(v_o)_M, O_2 / (v_o)_M$ des vitesses initiales de décomposition thermique de l'hy-

drocarbure M additionné ou non d'oxygène, toutes autres choses égales par ailleurs, dans le cas limite où l'on opérerait en l'absence de parois.

On peut montrer (⁴⁵) que, dans le cas général, on a :

$$\frac{(v_o)_M, O_2}{(v_o)_M} \# \left[\frac{1 + \frac{k_{i10}}{k_{i1}} (O_2)_o}{1 + x (O_2)_o + y (O_2)_o^2 + z (O_2)_o^3 + v (O_2)_o^4} \right]^{1/2}$$

x, y, z et v étant des fonctions de $(M)_o$ et des constantes de vitesse de propagation ou de terminaison.

Cette formule montre que l'oxygène a, non seulement une influence *accélératrice*, mais encore une influence *inhibitrice* même en l'absence de parois ; l'effet global de traces d'oxygène est accélérateur pourvu que l'on ait :

$$\frac{k_{i10}}{k_{i1}} > x$$

Puisque les parois font apparaître un processus hétérogène de terminaison de chaînes (processus t_7), le rôle inhibiteur de l'oxygène est accentué par la présence de parois ; on a alors :

$$0 < \frac{(v_o)_M, O_2}{(v_o)_M} < \left[\frac{1 + \frac{k_{i10}}{k_{i1}} (O_2)_o}{1 + x (O_2)_o + y (O_2)_o^2 + z (O_2)_o^3 + v (O_2)_o^4} \right]^{1/2}$$

et, en outre, la vitesse initiale de consommation de l'oxygène est elle-même plus faible qu'en l'absence de parois.

Notre représentation permet donc de concevoir que l'oxygène moléculaire joue un double rôle dans la pyrolyse de l'isopentane et que l'importance relative de ces deux influences opposées et la nature de l'effet global

qui en résulte (accélération ou inhibition) dépendent des conditions expérimentales.

En particulier, ce schéma permet de rendre compte des allures que l'on observe expérimentalement pour les variations de la vitesse initiale de pyrolyse avec les concentrations initiales d'oxygène et d'hydrocarbure (figures 19 à 23).

La variation de la vitesse initiale, en fonction de la température, est plus difficile à prévoir dans le cas général d'une réaction aussi complexe. En se plaçant dans certains cas particuliers, on peut prévoir les allures effectivement observées (figure 24).

On comprend également que la vitesse initiale de décomposition de l'isopentane, en présence de petites quantités d'oxygène, diminue lorsque le rapport s/v du réacteur augmente. Le dépôt de KCl ou PbO sur les parois doit augmenter l'efficacité de ces parois vis-à-vis du processus hétérogène de terminaison des chaînes, puisque l'influence inhibitrice de l'oxygène est accrue par de tels traitements.

II - ESSAI D'EXPLICITATION DES PROCESSUS APPARAISSANT EN PRESENCE D'OXYGENE.

Pour interpréter l'influence de petites quantités d'oxygène sur la pyrolyse d'un hydrocarbure saturé, nous avons introduit, d'une façon schématique, un certain nombre de processus nouveaux. Nous allons maintenant tenter d'expliciter ces processus dans le cas de l'isopentane.

1°) Processus de propagation.

Les radicaux libres non oxygénés présents dans le milieu à l'instant initial sont : $H\cdot$, $CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$, $i C_3H_7\cdot$ et $i C_5H_{11}\cdot$ (sous quatre formes I, II, III et IV).

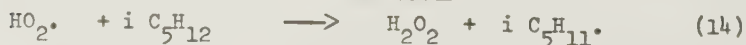
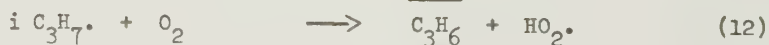
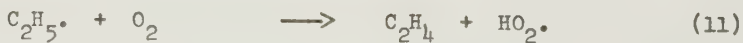
L'oxydation des radicaux libres aliphatiques implique une deshydrogénation, soit par l'intermédiaire d'un radical peroxydique d'après SEMENOFF (⁶), soit directe selon KNOX et NORRISH (³⁵) (⁴⁶). KNOX pense qu'il y a, *primairement*, formation d'un carbure éthylénique et du radical $HO_2\cdot$ (⁴⁷)



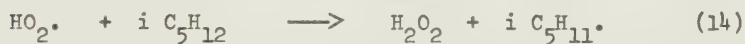
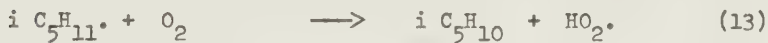
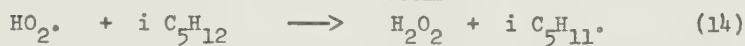
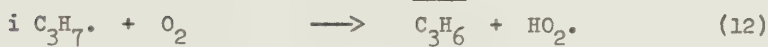
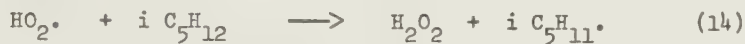
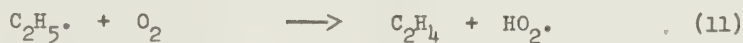
Le radical $HO_2\cdot$ réagit ensuite selon le processus :



Dans le cas de l'isopentane, on rend compte des équations stoechiométriques [F] et [G] à l'aide des processus d'oxydation :



En effet, en combinant ces processus avec certains des processus écrits pour la décomposition de l'isopentane, on voit apparaître trois nouveaux types de "maillons" de chaînes qui conduisent aux équations [F] et [G] :



Les deux premières chaînes conduisant à la même stoechiométrie, il est impossible de dire l'importance de l'une par rapport à l'autre.

Parmi les radicaux libres présents dans le milieu, nous n'avons pas fait intervenir l'oxydation de deux d'entre eux : $\text{CH}_3^{\bullet}$ et $\text{H}^{\bullet}$.

Dans le cas de $\text{CH}_3^{\bullet}$, nous pensons que ce radical s'oxyde plus difficilement que les radicaux $i \text{ C}_5\text{H}_{11}^{\bullet}$ et $\text{C}_2\text{H}_5^{\bullet}$ ou $i \text{ C}_3\text{H}_7^{\bullet}$. En effet, le radical $\text{CH}_3^{\bullet}$ s'oxyde suivant le processus ⁽⁴⁸⁾



qui, combiné aux processus :



conduit à la stoechiométrie suivante :

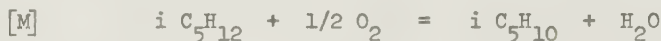


Celle-ci se manifesterait par un excès de butènes par rapport au méthane, ce qui n'a jamais été observé dans aucun des cas étudiés.

Quant à l'oxydation de l'atome libre H., on admet généralement (³²) que, dans nos conditions de température et de pression, elle a lieu essentiellement selon le processus :



qui conduit, d'une part à un branchement de chaînes, d'autre part, dans le cas de l'isopentane, à la stoechiométrie :



Or, une discussion précédente a montré que l'équation [M] est négligeable. D'autre part, un branchement de chaînes n'est probablement pas important dans nos conditions expérimentales. Nous pensons donc que la consommation d'oxygène par les atomes H. est négligeable devant la consommation d'oxygène par les radicaux $i \text{C}_5\text{H}_{11}\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ ou $i \text{C}_3\text{H}_7\cdot$.

Ceci peut être dû à deux causes :

- la concentration des atomes H. est très faible devant celle des autres radicaux, opinion que nous avons déjà émise dans la 1ère partie ;
- l'oxydation des atomes H. selon le processus indiqué est, comme celle des radicaux $\text{CH}_3\cdot$, plus difficile que l'oxydation des radicaux $i \text{C}_5\text{H}_{11}\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ ou $i \text{C}_3\text{H}_7\cdot$.

Rappelons que les réactions en chaînes de décomposition et d'oxydation de l'isopentane sont concurrentes. Si, par ailleurs, les différents porteurs de chaînes de la décomposition de cet hydrocarbure ($H\cdot$, $CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$, $i C_3H_7\cdot$ et $i C_5H_{11}\cdot$) s'oxydent avec des facilités différentes - ce qui est très vraisemblable - on s'attend à ce que la présence d'oxygène perturbe les importances relatives des différentes équations stoechiométriques de décomposition de l'isopentane. En particulier, si les radicaux libres $CH_3\cdot$ s'oxydent moins facilement que les radicaux $i C_5H_{11}\cdot$ et $C_2H_5\cdot$ ou $i C_3H_7\cdot$ (comme nous l'avons supposé précédemment pour d'autres raisons), on prévoit que la présence d'oxygène doit augmenter l'importance relative de la réaction :

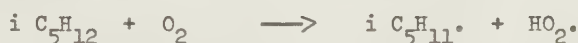


propagée par les radicaux $CH_3\cdot$.

On observe effectivement de telles perturbations (cf. tableau IX).

2°) Processus d'initiation et de terminaison.

Le processus d'initiation de la réaction entre l'oxygène et un hydrocarbure saturé actuellement admis par la majorité des auteurs (³⁸_n) est le processus introduit par CULLIS et HINSHELWOOD (⁴⁹_n)



Sur la base de mesures calorimétriques, certains auteurs (⁵⁰_n) pensent que ce type de réaction peut être partiellement hétérogène. Cette idée est très discutée et nous pensons que, dans nos conditions expérimentales, le nouveau processus d'initiation apparaissant en présence d'oxygène est de nature essentiellement homogène.

L'étude des processus de propagation nous a montré que les radicaux libres oxygénés apparaissant dans les chaînes d'oxydation sont essentiellement

les radicaux $\text{HO}_2\cdot$. Il a été montré ($^{32}_{\text{n}}$) que ces radicaux sont facilement détruits aux parois. On a donc bien, en présence d'oxygène, apparition d'un processus hétérogène de terminaison des chaînes (processus t_7).

Ceci confirme l'influence inhibitrice des parois du réacteur et des dépôts tels que KCl ou PbO , mise en évidence ici pour la réaction globale complexe (décomposition et oxydation) de l'isopentane additionné de petites quantités d'oxygène et qui est analogue à celle observée dans les réactions d'oxydation proprement dite de divers hydrocarbures ($^{32}_{\text{n}}$) ($^{51}_{\text{n}}$).

-:-:-:-

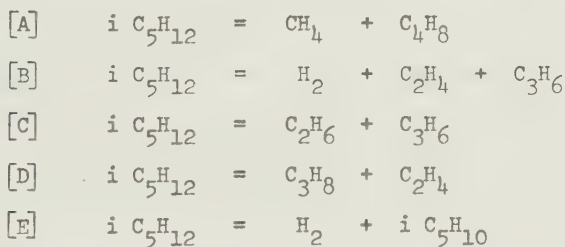
R E S U M E

e t

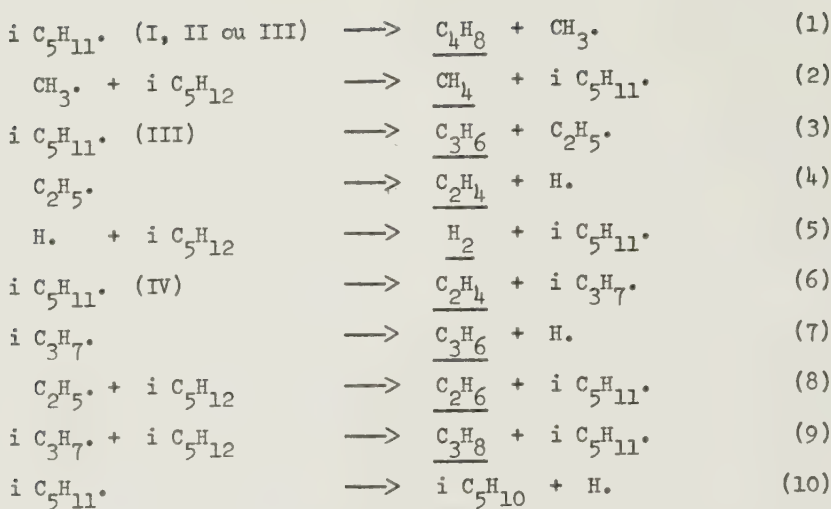
C O N C L U S I O N S

La pyrolyse de l'isopentane, pur ou en présence de petites quantités d'oxygène, a été étudiée vers 500°C, à faible avancement (généralement inférieur à 10 %) afin de déterminer les caractéristiques *analytiques et cinétiques* de cette réaction à l'instant initial. Nous avons utilisé un montage statique à volume constant et des réacteurs de "Pyrex". Pour suivre la réaction en fonction du temps, nous avons employé la technique de la chromatographie en phase gazeuse et la méthode manométrique.

1°) Pour une pression initiale d'hydrocarbure de 25 mm Hg et vers 500°C, la réaction de décomposition de l'isopentane pur peut être essentiellement représentée par les cinq équations stoechiométriques suivantes :



Ce résultat peut s'interpréter à l'aide d'un *mécanisme en chaînes* propagées par les processus suivants :

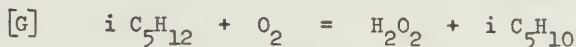


Nous avons montré qu'il est possible d'inhiber de façon pratiquement complète la pyrolyse de l'isopentane ; ceci montre que tout processus moléculaire de décomposition est *négligeable* devant le mécanisme radicalaire en chaîne.

Dans nos conditions expérimentales ($470 < T^\circ\text{C} < 550$, $10 < P_{\text{mm Hg}} < 100$), la vitesse initiale de pyrolyse de l'isopentane pur dans des réacteurs de "Pyrex" est pratiquement indépendante du rapport s/v ($0,8 < s/v \text{ cm}^{-1} < 12,5$). Le dépôt de KCl ou de PbO sur les parois n'affecte pratiquement pas non plus la vitesse initiale de pyrolyse de l'isopentane pur. Nous pensons donc que, dans ces conditions expérimentales, la décomposition thermique de l'isopentane pur est une réaction essentiellement *homogène* comme la pyrolyse du propane pur ou celle du butane normal pur.

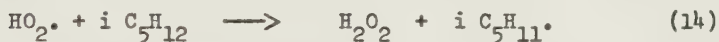
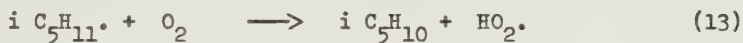
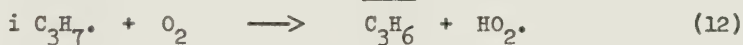
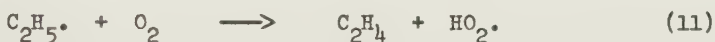
A un instant quelconque, de nouveaux processus impliquant des produits primaires viennent compliquer le mécanisme réactionnel comme le montre en particulier l'allure fortement auto-inhibée de la réaction.

2°) L'analyse, par chromatographie en phase gazeuse, montre que la présence de faibles quantités d'oxygène (environ 1 %) provoque une réaction d'oxydation de l'isopentane qui peut être essentiellement représentée, à l'instant initial, par les deux équations stoechiométriques suivantes :



La présence d'oxygène modifie en outre les importances relatives, à l'instant initial, des cinq équations stoechiométriques de décomposition de l'hydrocarbure.

L'ensemble de ces résultats analytiques est interprété à l'aide d'un mécanisme en chaînes propagées à la fois par les processus (1) à (10) de décomposition de l'isopentane et par les processus d'oxydation suivants :



les processus d'oxydation des atomes H. et des radicaux $\text{CH}_3\cdot$ étant considérés comme d'importance négligeable devant celle des processus d'oxydation des autres radicaux hydrocarbonés.

La pyrolyse de l'isopentane en présence de petites quantités d'oxygène est donc interprétée comme une *co-réaction* impliquant *deux types de chaînes à interactions mutuelles*.

Par ailleurs, l'étude cinétique (manométrique et analytique) montre que selon les conditions expérimentales, en particulier de parois, la vitesse initiale de pyrolyse de l'isopentane est augmentée ou diminuée - parfois de façon considérable - par de faibles quantités d'oxygène.

C'est ainsi que, dans un réacteur de faible rapport s/v, l'oxygène accélère considérablement la décomposition de l'isopentane à ses débuts mais cet effet accélérateur diminue quand le rapport s/v augmente.

La vitesse initiale de pyrolyse de l'isopentane additionné de traces d'oxygène est *très sensible à l'état et à la nature des parois*. En particulier le dépôt de KCl ou de PbO sur les parois d'un réacteur de faible rapport s/v diminue l'effet accélérateur de l'oxygène et, en utilisant des réacteurs de rapport s/v croissant, traités de la même façon, on constate que cet effet accélérateur finit même par se transformer en un effet inhibiteur croissant.

On note que les parois ont également une influence inhibitrice sur la vitesse de consommation de l'oxygène.

Comme dans le cas du propane, nos résultats expérimentaux mettent donc en évidence un rôle double (accélérateur et inhibiteur) de l'oxygène et une influence inhibitrice des parois sur la réaction globale complexe (décomposition et oxydation) de l'isopentane additionné de petites quantités d'oxygène.

Ces faits sont interprétés en supposant que, en plus des processus de propagation (11) à (14), l'oxygène fait apparaître :

a) un nouveau processus d'initiation essentiellement homogène :



qui traduit le rôle accélérateur de l'oxygène ;

b) de nouveaux processus de terminaison des chaînes, en partie au moins hétérogènes (destruction de radicaux $\text{HO}_2\cdot$ aux parois) qui traduisent le rôle inhibiteur de l'oxygène.

-:-:-:-

A N N E X E S

A n n e x e I

M E T H O D E S E X P E R I M E N T A L E S

A - PREPARATION ET STOCKAGE DE L'ISOPENTANE.

Le produit utilisé est fourni par la Phillips Petroleum Company. La pureté, à l'origine, est de 99,99 % molaire (qualité Research grade). L'impureté la plus importante est le pentane normal. L'analyse chromatographique n'a pas mis en évidence d'autre impureté.

La purification a consisté simplement en un dégazage soigneux par pompage sur une faible quantité de phase solide condensée dans l'air liquide suivi d'une distillation sommaire sous vide de pompe à diffusion entre -79°C (bain acétone - neige carbonique) et -181°C (air liquide). 5 à 8 cm³ d'isopentane liquide passent en 3 heures environ. Le produit est ensuite stocké dans un ballon sous une pression inférieure à 600 mm Hg (figure 32, ballon S).

Toutes ces opérations se font dans un appareil en verre "Pyrex" entièrement étanche donc à l'abri de rentrées d'air éventuelles (ballons D₁ et D₂). Elles sont recommencées si les résultats cinétiques laissent supposer la présence de traces d'oxygène, jusqu'à ce que deux distillations successives donnent des résultats cinétiques identiques. Généralement, une distillation suffit.

B - UNITE DE PYROLYSE ET DE MESURE.

1°) Pyrolyse.

Les réacteurs sont des ballons sphériques d'un volume de 250 cm^3 environ pour les réacteurs de "Pyrex", de 300 à 350 cm^3 pour les réacteurs de silice. Ils sont munis d'un puits thermométrique permettant de loger la soudure chaude d'un thermocouple chromel - alumel au centre du réacteur.

Ils sont placés au centre d'un four électrique constitué par une résistance de 20 ohms bobinée sur un cylindre réfractaire et isolée thermiquement. A l'intérieur du réfractaire, un manchon d'acier concentrique au réfractaire sert à uniformiser la température autour du réacteur. Les deux extrémités du four sont fermées par deux importants bouchons en ciment réfractaire.

La température du four est maintenue constante par un pyromètre potentiométrique régulateur MECI opérant en "tout ou peu". Au cours d'une manipulation, la variation de température du réacteur est inférieure à $0,2^\circ\text{C}$ (sauf à l'instant de l'introduction des gaz froids qui amène une perturbation momentanée). Dans l'espace, au voisinage du réacteur, la température est constante à $0,5^\circ\text{C}$ près.

2°) Mesure.

Dès la sortie du four, le réacteur est raccordé à un appareil en "Pyrex" entièrement soudé dont le schéma de principe est donné par la figure 32. Il comprend essentiellement :

a) un système d'introduction : la rampe d'alimentation en isopentane venant de l'appareil de stockage $S - D_2$ aboutit au robinet B. On peut ainsi remplir, à une pression intermédiaire P'_0 , le volume constitué par le ballon B_1 et les canalisations limitées aux robinets B - D - E - F et au mano-

mètre à mercure M. Ceci permet de réaliser facilement et rapidement, par simple détente, une pression P_0 dans le réacteur.

b) un système de mesure de l'augmentation de pression : il est constitué essentiellement par le manomètre différentiel en U à phtalate de butyle P. Les deux côtés du manomètre sont isolés, au moment de la mesure, par le robinet H. Un ballon calorifugé B_2 permet de réduire les effets de la compression dans la branche droite du manomètre P.

3°) Installation de vide.

Tout l'appareil peut être évacué à une pression inférieure à 10^{-5} mm Hg grâce à une pompe à diffusion de vapeur de mercure refoulant sur un vide primaire entretenu dans un réservoir V par une pompe à palettes. La pression est contrôlée par une jauge de MacLeod.

4°) Conduite d'une manipulation.

A la fin d'une manipulation, le manomètre à phtalate de butyle P et le ballon B_2 sont évacués sommairement (jusqu'à la tension de vapeur du phtalate de butyle) puis le robinet G est fermé et l'installation complète est vidée soigneusement (pression résiduelle inférieure à 10^{-5} mm Hg).

Le volume d'introduction étant rempli à une pression P'_0 , on ouvre au temps $- \theta_1$ le robinet F et aussitôt après le robinet G. Au temps $- \theta_2$, lorsque les pressions sont égalisées, on ferme le robinet F puis, quand l'échauffement des gaz est réalisé, on ferme le robinet H au temps 0 de l'expérience.

Dans le domaine de pression initiale d'isopentane 0 - 75 mm Hg, on a pris : $\theta_1 = 8$ secondes - $\theta_2 = 2$ secondes. Au-dessus de 75 mm Hg, on a pris : $\theta_1 = 10$ secondes - $\theta_2 = 2$ secondes. Cette standardisation est nécessaire pour obtenir des expériences reproductibles.

C - OPERATIONS EN PRESENCE D'OXYGENE.

Nous avons cherché une méthode permettant d'introduire de façon simple et reproductible de petites quantités d'oxygène. Il avait été vérifié, au cours de l'étude de la pyrolyse du propane (C_3H_8) que le mélange oxygène - hydrocarbure pouvait se faire sans inconvénient dans le réacteur lui-même.

Une ampoule de 12 cm^3 environ est remplie d'oxygène par balayage à la pression atmosphérique. Son contenu est détendu dans le ballon B_3 (figure 32) préalablement évacué. Le contenu de l'ampoule, sous la nouvelle pression ainsi réalisée, est ensuite détendu dans le réacteur. Pour pouvoir introduire ensuite l'isopentane, il suffit de fermer le robinet F et d'évacuer les canalisations soigneusement. La jonction entre l'ampoule et l'installation se fait par l'intermédiaire de rodages r_o et r_e . Les pressions variables d'oxygène sont mesurées avec une jauge de MacLeod.

On a vérifié que, même après plusieurs heures, l'oxygène ne disparaît pas du réacteur.

D - REALISATION DES GARNISSAGES ET TRAITEMENTS DES REACTEURS.

1°) Garnissages.

Ils sont faits de même matière que le réacteur. On n'a pas trouvé de différence entre deux réacteurs de même rapport s/v réalisé en tubes ou en baguettes pleines.

Avant d'être découpées, les barres de verre sont essuyées au papier filtre et rincées rapidement à l'alcool afin d'éliminer toutes les

poussières (en particulier à l'intérieur des tubes). Les barres sont ensuite découpées en morceaux réguliers dont les deux extrémités sont bordées à la flamme, puis ces morceaux sont mis dans le réacteur. Pendant toutes ces opérations, on évite soigneusement tout contact direct avec les mains.

2°) Traitements de parois.

On a toujours essayé les réacteurs avant de les traiter.

Traitement à KCl. Le réacteur est rempli d'une solution à 1 mole par litre de chlorure de potassium R.P.. Le réacteur est vidé et séché rapidement à la pompe à palettes afin d'éviter la sédimentation du dépôt. Il est ensuite porté une nuit à l'étuve à 100°C, séché à nouveau à la pompe, puis mis en place dans le four.

Traitement à PbO. On opère de la même façon avec une solution à 1 mole par litre de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$. Dans le four, le dépôt de nitrate se décompose vers 470°C :



Autour de 500°C et aux faibles pressions d'oxygène, PbO est la forme stable (⁵²/_n).

Quand tout dégagement a cessé, on porte le réacteur à 550 - 560°C en pompant avec la pompe à diffusion.

Ces réacteurs traités, surtout ceux de fort rapport s/v évoluent pendant un temps parfois assez long. Les manipulations en présence d'oxygène manifestent une certaine irreproductibilité qui disparaît après de nombreuses expériences. Cette stabilisation reste acquise alors au réacteur.

E - ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES.

1°) Echantillons.

Au moment de la prise d'échantillon, les robinets C, D et G étant fermés, on détend le contenu du réacteur dans une ampoule, préalablement vidée, fixée au rodage r_e . Pour cela, on ouvre les robinets E et F. La pression de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une jauge de MacLeod.

L'ampoule est du type à by-pass ($^{53}_n$), d'un volume voisin de 7 cm^3 , d'un diamètre intérieur de 6 mm. La pression de l'échantillon est de 8 à 12 mm Hg environ suivant les réacteurs.

On voit que l'on dispose d'une faible quantité d'échantillon et, de plus, 80 à presque 100 % de celui-ci est constitué par de l'isopentane non pyrolysé.

2°) Analyses.

a) Hydrocarbures. Ils sont analysés sur un appareil Perkin-Elmer modèle F6/3-F.T.. On utilise le détecteur à ionisation de flamme d'hydrogène. Un système de commutation de colonnes permet de loger dans le four deux colonnes différentes à la même température qui doivent résoudre, chacune, une partie du problème. La température du four est maintenue à 25°C (le local est thermostaté à 21°C). Le gaz porteur utilisé est l'azote R (Air Liquide).

Caractéristiques de la 1ère colonne :

- Longueur : 2 mètres ; diamètre intérieur : 4 mm ; Cuivre.
- Phase stationnaire : Zéolithes (silico aluminates de sodium) Prolabo broyées et tamisées (fraction 40-60 ASTM ou 25-27 NF) activées modérément à 200°C pendant 2 heures sous vide, imprégnées au taux de 2 % en poids de Squalane.

- Pression de gaz porteur : 0,2 bar
- Débit de gaz porteur : 18,5 cm³/mn

Cette colonne sépare dans l'ordre : CH₄ - C₂H₆ - C₂H₄ - C₃H₈ - C₃H₆. La figure 33 donne un exemple de chromatogramme.

Caractéristiques de la 2ème colonne :

- Longueur : 4 mètres ; diamètre intérieur : 4 mm ; Cuivre.
- Phase stationnaire Firebrick, granulométrie 60-80 Mesh (23-25 NF) imprégné au taux de 17 % en poids de Squalane.
- Pression de gaz porteur : 0,45 bar
- Débit de gaz porteur : 20 cm³/mn

Cette colonne sépare : Isobutane, Isobutène (non séparé du butène-1) Butane normal, Butène-2 trans, Butène-2 cis, Méthyl-3 butène-1, Isopentane, Méthyl-2 butène-1, Pentane normal, Méthyl-2 butène-2. La figure 34 donne un exemple de chromatogramme.

b) Oxygène et Hydrogène. Ils sont analysés sur un appareil Perkin-Elmer modèle 116-E équipé d'un détecteur à thermistances. Les conditions des analyses sont les suivantes :

- Colonne de verre : longueur : 2 mètres ; diamètre intérieur : 4 mm
- Garnissage de charbon actif, granulométrie 40-50 ASTM (26-27 NF) activé sous vide à 200°C pendant 3 heures.
- Température du four : 31°C
- Alimentation des thermistances : 6 volts pour l'analyse de O₂
- 2 volts pour l'analyse de H₂
- Gaz porteur : Hélium pour l'analyse de O₂
Azote R pour l'analyse de H₂
- Dans les deux cas, la pression à l'entrée est de 0,25 bar, le débit de 20 cm³/mn.

En même temps que l'oxygène, cette analyse permet de détecter CO.

c) Séparation Isobutène - Butène 1. Elle a été réalisée sur une colonne de 1 mètre d'hexanedione, à 0°C, sur l'appareil 116 E. La séparation, imparfaite, a permis d'estimer la proportion de ces deux butènes.

— : — : — : —

Annexe II

CORRECTIONS D'ESPACE MORT

On appelle espace mort tout le volume des canalisations et du manomètre directement en relation avec le réacteur mais qui n'est pas porté à la température du four. Il contient, de ce fait, du gaz qui ne réagit pas et l'augmentation de pression observée est plus faible que celle qui devrait être mesurée. La correction qui en résulte est notable lorsqu'on utilise des réacteurs à fort garnissage.

1°) Correction manométrique.

Soit V le volume du réacteur intérieur au four, T sa température, v le volume de l'espace mort, T_0 sa température, P_0 la pression au temps t_0 .

Au temps t_0 on a N molécules

$$N = \frac{P_0}{R} \left(\frac{V}{T} + \frac{v}{T_0} \right)$$

Au temps $t_0 + dt$ on a $N + dn$ molécules ; l'augmentation de pression dp qui en résulte est telle que :

$$dn = \frac{dp}{R} \cdot \frac{V}{T}$$

En fait, on mesure $dp_1 \neq dp$ car les $N + dn$ molécules occupent les volumes V , v et $s.h$ (s étant la section du manomètre) sous la pression $P_0 + dp_1$

$$h = \frac{dp_1}{2 \rho' g} \quad (\rho' = \text{masse spécifique du liquide manométrique})$$

$$N + dn = \frac{P_o + dp_1}{R} \left(\frac{V}{T} + \frac{v}{T_o} + \frac{s dp_1}{2 \rho' g T_o} \right)$$

En posant $P_o = \pi_o \rho_{Hg} g$ et en négligeant les termes du second ordre, il vient :

$$\frac{dp}{dp_1} = 1 + \frac{T}{T_o V} \left(v + \frac{s \pi_o \rho_{Hg}}{2 \rho'} \right)$$

2°) Correction analytique.

Au moment de la prise d'échantillon le robinet G (figure 32) est fermé. On détend dans l'ampoule le contenu du réacteur R et d'un espace mort v' limité aux canalisations entre les robinets F et G, qui contient du gaz n'ayant pas réagi (on néglige le phénomène de diffusion le long du col du réacteur).

Un calcul analogue au précédent conduit à :

$$\frac{\Delta N}{\Delta N_1} = 1 + \frac{v'}{V} \cdot \frac{T}{T_o}$$

ΔN = fraction des molécules qui seraient pyrolysées s'il n'y avait pas d'espace mort ;

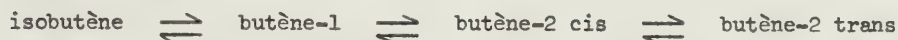
ΔN_1 = fraction effectivement pyrolysée.

-:-:-:-:-

A n n e x e I I I

EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DES BUTENES

Si on considère les réactions d'isomérisation de l'ensemble des butènes entre eux :



les tables de l'A.P.I. (⁵⁴_") permettent de déterminer les proportions des isomères à l'équilibre thermodynamique :

A 700°K, on trouve :

isobutène	49,7 %
butène-1	9,8 %
butène-2 cis	15,9 %
butène-2 trans	24,6 %

A 800°K, on trouve :

isobutène	45,2 %
butène-1	13,2 %
butène-2 cis	16,6 %
butène-2 trans	25,0 %

On voit que ces valeurs diffèrent notablement de nos valeurs expérimentales déterminées à 480 et 521°C (cf. tableau V). Donc, *en début de réaction* les butènes ne se forment pas, dans l'équation [A] , selon les proportions de l'équilibre thermodynamique. D'après le schéma que nous avons proposé pour rendre compte de la décomposition de l'isopentane, l'isobutène,

le butène-1 et le butène-2 (cis et trans) proviennent de la décomposition de trois des quatre radicaux $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ possibles, selon les trois processus distincts 1_I , 1_{II} et 1_{III} . Les proportions relatives des différents butènes à l'instant initial seraient donc fonction des vitesses des processus 1_I , 1_{II} et 1_{III} , donc des constantes de vitesse de ces processus et des concentrations des radicaux $i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ des types I, II et III.

Si on considère plus particulièrement l'équilibre :

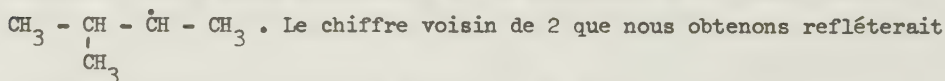


les données des tables de l'A.P.I. permettent de calculer, vers 480°C

$$\frac{\text{butène-2 trans}}{\text{butène-2 cis}} \quad \# \quad 1,52$$

L'extrapolation, à 480°C, des résultats récents de EGGER, GOLDEN et BENSON (⁵⁵_n) conduit à la valeur 1,34. Une autre étude vient d'être entreprise par MACCOLL et ROOS (⁵⁶_n) dans le domaine 363 - 724°K. L'extrapolation, à 480°C, conduit à un rapport proche de 1,28.

Ces valeurs sont toutes assez éloignées de la valeur 2 que nous trouvons à 480°C comme à 521°C. Selon le schéma que nous proposons, les butènes-2 cis et trans proviennent de la décomposition du même radical :



Le chiffre voisin de 2 que nous obtenons refléterait donc le rapport des constantes de vitesse de décomposition de ce radical en butène-2 trans et cis.

-:-:-:-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (¹_") PANETH (F.A.) et HOFEDITZ (W.) - Ber. 62 B, 1335, (1929).
- (²_") RICE (F.O.) et RICE (K.K.) - The aliphatic free radicals - J. Hopkins Press, Baltimore (1935).
- (³_") RICE (F.O.) et HERZFELD (K.F.) - J. Am. Chem. Soc., 56, 284, (1934).
- (⁴_") FREY (F.E.) et HEPP (H.J.) - Ind. Eng. Chem., 25, 441, (1933).
FREY (F.E.) - Ind. Eng. Chem., 26, 198 (1934).
- (⁵_") STUBBS (F.J.) et HINSHELWOOD (C.N.) - Discuss. Faraday Soc., 10, 129, (1951).
- (⁶_") SEMENOFF (N.N.) - Some problems of chemical kinetics and reactivity - Pergamon Press, New-York (1958).
- (⁷_") ENGEL (J.), COMBE (A.), LETORT (M.) et NICLAUSE (M.) - Bull. Soc. Chim. Fr., 1202 (1954) ; Rev. Inst. Fr. Pétrole, 12, 627 (1957).
ENGEL (J.) - Thèse d'Ingénieur-docteur, Nancy (1955).
- (⁸_") a - MARTIN (R.) - Bull. Soc. Chim. Fr., 1262 (1961).
b - MARTIN (R.), NICLAUSE (M.) et DZIERZYNSKI (M.) - Compt. Rend. Acad. Sc. Paris, 254, 1786 (1962).
c - MARTIN (R.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1962).
d - MARTIN (R.), DZIERZYNSKI (M.) et NICLAUSE (M.) - J. Chim. Phys. 61 286 et 790 (1964).
e - MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - J. Chim. Phys., 61, 802 (1964).
- (⁹_") NICLAUSE (M.), MARTIN (R.), COMBES (A.) et DZIERZYNSKI (M.) - Canad. J. Chem., 43, 1120 (1965).
- (¹⁰_") COMBES (A.) et MARTIN (R.) - Bull. Soc. Chim. Fr., 464 (1964) ;
1267 (1965).

- COMBES (A.), MARTIN (R.) et DZIERZYNSKI (M.) - Bull. Soc. Chim. P., 1269 (1965).
- COMBES (A.), MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - Compt. Rend. Acad. Sc. Paris, 260, 1991 (1965).
- (¹¹/_n) DINTZES (A.I.) et FROST (A.V.) - Zhurn. Obshch. Khim. (J. Gen. Chem. U.S.S.R.) 3, 747 (1933) C.A. 28, 2598 (1934).
- (¹²/_n) STEACIE (E.W.R.) - Atomic and free radicals reactions, 2nd ed., Reinhold publ. New-York (1954).
- (¹³/_n) PURNELL (J.H.) et QUINN (C.P.) - Proc. Roy. Soc., A 270, 267 (1962).
- (¹⁴/_n) LAIDLER (K.J.) et WOJCIECHOWSKI (B.W.) - Proc. Roy. Soc., A 260, 91 (1961).
- (¹⁵/_n) PURNELL (J.H.) et QUINN (C.P.) - J.Chem. Soc., 4128 (1961).
- (¹⁶/_n) VOEVODSKY (V.V.) - Trans. Faraday Soc., 55, 65 (1959).
- (¹⁷/_n) BRYCE (W.A.) et CHRYSOCHOOS (J.) - Trans. Faraday Soc., 59, 1842 (1963).
- (¹⁸/_n) WARREN (D.R.) - Trans. Faraday Soc., 53, 199 (1957).
- (¹⁹/_n) LEWIS (B.) et Von ELBE (G.) - J. Chem. Phys., 10, 366 (1942).
- (²⁰/_n) WILLBOURN (A.H.) et HINSHELWOOD (C.N.) - Proc. Roy. Soc., A 185, 353 (1946).
- (²¹/_n) LAIDLER (K.J.), SAGERT (N.H.) et WOJCIECHOWSKI (B.W.) - Proc. Roy. Soc., A 270, 242 (1962).
- (²²/_n) PEARD (M.G.), STUBBS (F.J.) et HINSHELWOOD (C.N.) - Proc. Roy. Soc., A 214, 330 (1952).
- (²³/_n) SAGERT (N.H.) et LAIDLER (K.J.) - Canad. J. Chem., 41, 838 (1963).
- (²⁴/_n) WOJCIECHOWSKI (B.W.) et LAIDLER (K.J.) - Trans. Faraday Soc., 59, 369 (1963).
- (²⁵/_n) GOLDFINGER (P.), LETORT (M.) et NICLAUSE (M.) - Contribution à l'étude de la structure moléculaire. Volume commémoratif Victor Henri Desoer, Liege, 283 (1948).
- (²⁶/_n) GORDON (A.S.) - Communication au Symposium : The Kinetics of pyrolytic reactions - Université d'Ottawa, Canada (1964).
- (²⁷/_n) SCACCHI (G.) - Résultats non publiés.
- (²⁸/_n) FUSY (J.) - Résultats non publiés.

- (²⁹_") FUSY (J.), SCACCHI (G.), MARTIN (R.), COMBES (A.) et NICLAUSE (M.) -
Compt. Rend. Acad. Sc. Paris, à paraître (Séance du 13 septembre
1965).
- (³⁰_") QUINN (C.P.) a - Communication privée. b - à paraître à Trans.
Faraday Soc.
- (³¹_") MARTIN (R.) et NICLAUSE (M.) - Bull. Soc. Chim. Fr., 1266 (1965).
- (³²_") LEWIS (B.) et Von ELBE (G.) - Combustion, flames and explosions of
gases, 2nd ed., Acad. Press, New-York (1961).
- (³³_") APPLEBY (W.G.), AVERY (W.H.), MEERBOTT (W.K.) et SARTOR (A.F.) -
J. Am. Chem. Soc., 75, 1809 (1953).
- (³⁴_") SATTERFIELD (C.N.) et REID (R.C.) - 5th Symposium (International) on
Combustion p. 511, Reinhold pub. Corp., New-York (1955).
- (³⁵_") KNOX (J.H.) - Trans. Faraday Soc., 56, 1225 (1960).
- (³⁶_") BENSON (S.W.) - The foundations of chemical kinetics, Mc Graw-Hill,
New-York (1960).
- (³⁷_") SHTERN (V. Ya) - The gas phase oxidation of hydrocarbons - Pergamon
Press, Oxford (1964).
- (³⁸_") MINKOFF (G.J.) et TIPPER (C.F.H.) - Chemistry of combustion reactions -
Butterworths, London (1962).
- (³⁹_") a - SATTERFIELD (C.N.) et WILSON (R.E.) - Ind. Eng. Chem., 46, 1001
(1954).
b - SATTERFIELD (C.N.) et REID (R.C.) - J. Phys. Chem., 59, 283 (1955).
- (⁴⁰_") CULLIS (C.F.) et FERSHT (E.) - Combustion and flame, 7, 353 (1963).
- (⁴¹_") KOOIJMAN (P.L.) - Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, 66, 5 (1947).
- (⁴²_") LACOMBLE (A.E.) - U.S.P. 2.376.257 C.A. 39, 3638 (1945).
COOK (G.A.) U.S.P. 2.416.156 C.A. 41, 2865 (1947).
- (⁴³_") NICLAUSE (M.), COMBE (A.) et LETORT (M.) - J. Chim. Phys., 49, 605
(1952).
NICLAUSE (M.) - Thèse de Doctorat, Nancy (1953) ; Publ. Sci. Tech.
Min. Air France n° 292 (1954).
NICLAUSE (M.) - Ind. Chim. Belge, 23, 1197 (1958).
- (⁴⁴_") QUINN (C.P.) - Communication au Symposium : The kinetics of pyrolytic
reactions - Université d'Ottawa, Canada (1964).

- (⁴⁵_") MARTIN (R.), COMBES (A.), FUSY (J.) et NICLAUSE (M.) -
 a - Bull. Soc. Chim. Fr. 1268 et à paraître (1965)
 b - à paraître.
- (⁴⁶_") KNOX (J.H.) et NORRISH (R.G.W.) - Proc. Roy. Soc., A 221, 151 (1954).
- (⁴⁷_") KNOX (J.H.) - Trans. Faraday Soc., 55, 1362 (1959).
- (⁴⁸_") KARMILOVA (L.V.), ENIKOLOPYAN (N.S.) et NALBANDJAN (A.B.) - J. Chim. Phys. U.R.S.S., 34, 562 (1960).
- (⁴⁹_") CULLIS (C.F.) et HINSHELWOOD (C.N.) - Discuss. Faraday Soc., 2, 117 (1947).
- (⁵⁰_") BUTYAGIN (P.Y.) et YELOVICH (S.Y.) - Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 75, 711 (1950).
- (⁵¹_") LAIDLER (K.J.) - Chemical kinetics - Mc Graw-Hill, New-York et Londres (1950).
- (⁵²_") HACKSPILL (L.), BESSON (J.) et HEROLD (A.) - Chimie Minérale - Presses Universitaires de France, Paris (1958) T 1 p. 840.
- (⁵³_") KAISER (R.) - Gas phase chromatography, 1ère édition, Butterworths London (1963) Vol. 1, p. 84.
- (⁵⁴_") Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds - American Petroleum Institute - Carnegie Press, Pittsburgh (1953).
- (⁵⁵_") GOLDEN (D.M.), EGGER (K.W.) et BENSON (S.W.) - J. Am. Chem. Soc., 86, 5416 (1964).
- (⁵⁶_") MACCOLL (A.) et ROOS (R.A.) - J. Am. Chem. Soc., 87, 1169 (1965).

-:-:-:-

Vu et approuvé

Nancy, le 1er octobre 1965

Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Nancy

J. AUBRY

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 4 octobre 1965

Le Recteur de l'Académie de Nancy
Président du Conseil de l'Université

P. IMBS

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achévé d'imprimer le 21 Octobre 1965
à l'atelier de Documentation Universitaire

Dépot légal N° 143 E.N.S.I.C. Editeur
4ème trimestre 1965

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

LE PHOTOCHROMISME
SES PRINCIPAUX MECANISMES

